

VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA
HORNICKO-GEOLOGICKÁ FAKULTA
INSTITUT ENVIRONMENTÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

Studijní obor: Úpravnictví

Studijní program: Nerostné suroviny



Disertační práce doktorského studia

**Výzkum demineralizace důlních vod
společnosti Sokolovská uhelná, právní
nástupce, a.s.**

Autor: Ing. Jitka Hajduková

Školitel: Prof. Ing. Jiří Vidlář, CSc.

Ostrava 2009

Na tomto místě bych chtěla poděkovat panu Prof. Ing. Jiřímu Vidlářovi, CSc. za poskytnuté rady a připomínky při zpracování disertační práce. Dále bych chtěla poděkovat všem ostatním, kteří mi byli nápomocni při výzkumu.

Abstrakt

Klíčová slova: *důlní voda, desulfatace, desulfatační kal, čistírenský kal, síranové ionty, lom Jiří*

Předložená disertační práce se zabývá problematikou důlních vod. Konkrétně důlních vod lomu Jiří, spadající do působnosti společnosti Sokolovská uhelná, právní nástupce, a.s., Sokolov.

První část experimentů je zaměřena na testování desulfatace předmětných důlních vod. Testováno bylo několik metod: alkalizace důlních vod, desulfatace dle metodiky IEI – HGF, VŠB-TU Ostrava a desulfatace s použitím polyaluminumchloridu a síranu hlinitého.

Desulfatace pouhou alkalizací se potvrdila jako neúčinná. Při testování desulfatace dle metodiky IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava bylo dosaženo vysoké účinnosti (cca 99%). Pro desulfataci dle metodiky IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava byly dále stanoveny optimální dávky srážecích činidel (hydroxidu vápenatého a hlinitanu sodného) pro dosažení koncentrace síranových iontů v upravené důlní vodě pod 300 mg.l^{-1} . Dále byly stanoveny dávky srážecích činidel potřebné k dosažení co nejvyšší účinnosti desulfatace dle metodiky IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava. Z dalších metod byla testována desulfatace s použitím polyaluminumchloridu (PAX-18) a síranu hlinitého.

Další část experimentů byla zaměřena na řešení kalové koncovky desulfatační technologie IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava. Kal vznikající touto technologií obsahuje ve své struktuře hlinité ionty, cenné pro proces srážení síranů. Proto byly další experimenty zaměřeny na možnost využití kalu, vznikajícího při procesu desulfatace, zpět v procesu srážení síranů.

Kal byl testován dvěma směry. Prvním bylo testování desulfatačního účinku čerstvého a tepelně upraveného čistírenského a desulfatačního kalu v surové důlní vodě. Druhou oblastí bylo získání hlinitých iontů loužením čerstvého čistírenského kalu v 10% H_2SO_4 a jejich zpětné využití v procesu desulfatace. Pozitivního účinku bylo dosaženo při testování čerstvého desulfatačního a čistírenského kalu v surové důlní vodě. Potvrdila se také možnost získání hlinitých iontů loužením čerstvého čistírenského kalu v 10% H_2SO_4 a jejich zpětné použití v procesu desulfatace.

V závěru etapy řešení kalové koncovky desulfatační technologie IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava byla testována také možnost využití desulfatačního kalu při odstranění vybraných kovů z vod. Při použití desulfatačního kalu došlo sice k výraznému odstranění kovů z vod, na druhé straně došlo ke značnému uvolnění síranových iontů do roztoku.

Anotation

Key words: *acid mine water, desulphatation, desulphatation sludge, mixed water treatment sludge, sulphate anions, Jiří open-cast.*

The disertation deals with acid mine waters, concretely with mine waters from locality of open-cast Jiří, Sokolovská uhelná, právní nástupce, a.s.

First part of experimentation was ban on testing of desulphatation of this water. There was tested several methods: alkalization of mine waters, desulphatation according to methodists of IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava and desulphatation by using polyaluminumchlorid and aluminium sulphate.

Desulphatation by alkalization confirmed as ineffective. Desulphatation according to methodists of IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava was achieved high efficiency (about 99 %). Because of requirements of concentration of sulphates in modified mine water below 300 mg.l⁻¹(admissible concentration of sulphates in surface water), there was defined optimum dose of reagents (calcium hydroxide and sodium aluminate). Further were to be given doses precipitation reagents to achievement the highest efficiency of desulphatation according to methodists of IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava.

Next part experimentation was bent to on solving the sludge ending of desulphatation technology of IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava. Sludge from this technology includes in the structure aluminium ions, which are suit for process of sulphate removing. Therefore the next experiments were bent on possibility of utilization of this sludge, rising at process of desulphatation, back in the process of sulphate removing.

Sludge was tested by two directions. First one was tested desulphatation effect of fresh and thermal modified mixed water treatment sludge and desulphatation sludge in row mine water. The next part was testing of obtaining of aluminium ions by leaching of fresh mixed water treatment sludge in 10% H₂SO₄ and their use in process of desulphatation. The positive effect was achieved with testing of fresh desulphatation sludge and fresh mixed water treatment sludge. Also was proving the possibility of obtaining of aluminium ions from fresh mixed water treatment sludge and their use in desulphatation process.

At the end of the research period of solwing the sewage ending of desulphatation technology of IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava was tested the possibility of usage these sludge for remove of metals from water.

Místopřísežné prohlášení

Místopřísežně prohlašuji, že jsem předloženou disertační práci vypracovala samostatně s použitím informačních zdrojů uvedených v seznamu literatury.

V Ostravě, 13.7.2009

.....

Obsah

Abstrakt	1
Anotation	4
Seznam použitých zkratk	9
Úvod.....	10
Cíle práce.....	11
Teoretická část	13
1. Důlní voda – definice a charakteristické vlastnosti	13
1.1 Procesy formující chemismus důlních vod.....	14
1.1.1 Oxidace pyritu	17
1.1.2 Úloha mikroorganismů.....	19
1.1.3 Pufrovací schopnost některých minerálů.....	21
1.2 Prvky vyskytující se dominantně v důlních vodách	22
1.2.1 Sloučeniny síry	22
1.2.2 Sloučeniny hliníku	25
2. Úprava důlních vod.....	31
2.1 Neutralizace	32
2.2 Aerace/Oxidace	34
2.3 Iontová výměna	34
2.4 Adsorpce	34
3. Desulfatace důlních vod	35
3.1 Fyzikálně-chemické postupy	35
3.2 Biologické postupy.....	36
3.3 Chemické postupy	37
4. Chemické srážení síranů dle metodiky IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava	41
5. Ettringit	43
5.1 Krystalová struktura ettringitu	44
5.2 Možnosti využití ettringitu	44
Experimentální část.....	46
6. Použité metody a přístroje	46
6.1 Analýza vzorků důlní vody (surové a upravené).....	46
6.1.1 Stanovení pH	46
6.1.2 Stanovení koncentrace Al^{3+}	46
6.1.3 Stanovení koncentrace Mn	46

6.1.4	Stanovení koncentrace Fe.....	47
6.1.5	Stanovení koncentrace iontů SO_4^{2-}	47
6.1.6	Stanovení koncentrace chloridů.....	48
6.1.7	Stanovení RL.....	48
6.1.8	Stanovení koncentrace kovů atomovou adsorpční spektrofotometrií	48
6.2	Analýza vzorků kalů	48
6.2.1	Rentgenová prášková difrakční analýza.....	48
6.2.2	Rentgenová fluorescenční spektrometrie	49
6.3	Použité přístroje	49
7.	Charakteristika vzorků důlních vod, použitých k experimentům	51
7.1	Sokolovská uhelná, právní nástupce, a.s.	51
7.2	Důlní vody lomu Jiří	53
8.	Desulfatace důlní vody	54
8.1	Způsob vyhodnocení.....	54
8.2	Desulfatace důlní vody lomu Jiří alkalizací.....	55
8.3	Desulfatace důlní vody lomu Jiří dle metody IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava.....	57
8.3.1	Stanovení optimálních dávek srážecích činidel	59
8.3.2	Stanovení potřebných dávek srážecích činidel pro dosažení co nejvyšší účinnosti desulfatace	61
8.4	Desulfatace důlní vody lomu Jiří s použitím jiných forem hlinitých iontů	63
8.4.1	Desulfatace důlní vody lomu Jiří pomocí hlinitých iontů ve formě polyaluminiumchloridu	63
8.4.2	Desulfatace důlní vody lomu Jiří pomocí hlinitých iontů ve formě síranu hlinitého	65
8.5	Dílčí závěr: Desulfatace důlní vody lomu Jiří.....	67
9.	Návrh řešení kalové koncovky desulfatační technologie IEI HGF, VŠB-TU Ostrava	68
9.1	Testování desulfatačního a čistírenského kalu na surové důlní vodě	69
9.1.1	Příprava vzorků desulfatačního a čistírenského kalu	69
9.1.2	Testování tepelně upraveného čistírenského a desulfatačního kalu	71
9.1.3	Testování čerstvého čistírenského a desulfatačního kalu	73
9.1.4	Testování čerstvého čistírenského a desulfatačního kalu se současnou alkalizací ...	74
9.2	Regenerace čistírenského kalu jako donoru hlinitých iontů, loužením v 10% H_2SO_4	76
9.2.1	Příprava čistírenského kalu.....	77
9.2.2	Uvolnění hlinitých iontů loužením čistírenského kalu v 10% H_2SO_4	77
9.2.3	Srážení uvolněných hlinitých iontů ve filtrátu 2.....	78
9.3	Možnost využití desulfatačního kalu při odstranění kovů z vod	80

9.4	Dílčí závěr: Řešení kalové koncovky desulfatační technologie IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava	83
Závěr		84
	Ověření desulfatačního účinku vysoké alkalizace pomocí Ca(OH)_2	84
	Ověření desulfatace důlních vod metodou IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava	84
	Testy desulfatace důlních vod s použitím jiných forem hlinitých iontů pro srážecí reakce síranů	84
	Návrh řešení kalové koncovky desulfatační technologie IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava	85
	<i>Regenerace vzniklého kalu pro vlastní srážecí reakci síranů</i>	85
	<i>Možnost využití desulfatačního kalu při odstranění kovů z vod</i>	85
	Seznam tabulek	86
	Seznam obrázků	87
	Seznam příloh	87
	Literatura	88

Seznam použitých zkratk

AMD	acid mine drainage
IEI	Institut environmentálního inženýrství
ALD	Anoxic Limestone Drains
SAPS	Successive Alkalinity Producing Systems
OLD	Oxic Limestone Drains
HGF	Hornicko-geologická fakulta
PAX(PAC)	polyaluminiumchlorid
XRFS	rentgenová fluorescenční difrakce
PC	portlandský cement
HAC	High Alumina Cement
RO	reverzní osmóza
ED	elektrodialýza
IOB	bakterie oxidující železo
SOB	bakterie oxidující síru
SRB	sulfátredukující bakterie
S/S	solidifikace/stabilizace
AAS	atomová adsorpční spektrofotometrie
η	účinnost

Úvod

Těžba nerostných surovin významně ovlivňuje kvalitu povrchových i podzemních vod. Velký problém a environmentální riziko v celosvětovém měřítku představují kyselé důlní vody, především v oblastech těžby sulfidických rud a uhlí. Chemické složení důlních vod může být velice rozmanité. Mezi charakteristické ukazatele znečištění důlních vod patří zejména nerozpuštěné látky (částice uhlí, jílu, písku apod.), anorganické rozpuštěné látky (sírany, vápník, hořčík, amonné ionty), některé kovy, zejména železo, mangan, zinek, nikl aj. Vyznačují se také nízkými hodnotami pH.

Jedním z významných producentů kyselých důlních vod v ČR je společnost Sokolovská uhelná, právní nástupce, a.s., Sokolov. Tato společnost se zabývá těžbou hnědého uhlí, výrobou a distribucí elektrické a tepelné energie. Těžba hnědého uhlí probíhá výhradně lomovým způsobem ve dvou lomech – Jiří a Družba.

Problematické (z hlediska svého složení) jsou důlní vody lomu Jiří, které jsou charakteristické zejména nízkým pH a vysokou koncentrací iontů SO_4^{2-} . V současnosti jsou důlní vody lomu Jiří využívány k zatápění lomu Medard. Část důlních vod je vedena na úpravnu důlních vod Svatava, kde jsou předmětné důlní vody upravovány alkalizací, což se jeví jako nedostačující (z hlediska přípustné koncentrace síranů pro povrchové vody).

Koncentrace síranů v povrchových vodách je vymezena dvěma předpisy. Jedním je ČSN 75 7221 „Klasifikace jakosti povrchových vod“ [31] a druhým Nařízení vlády ČR č. 229/2007 Sb., kterým se mění nařízení vlády č. 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech [32].

Maximální přípustná koncentrace síranových iontů pro povrchové vody je 300 mg.l^{-1} .¹ Nařízení vlády obsahuje také oddíl „Průmyslové odpadní vody a zvláštní vody“, kde je pro jednotlivé typy odvětví uveden rozsah a přípustné hodnoty minimálně sledovaných ukazatelů. Sírany mezi nimi nevystupují přímo, ale jsou nepřímo zahrnuty v ukazateli RAS (rozpuštěné anorganické sole).

Cíle práce

Hlavním cílem předložené disertační práce je ideový návrh postupu čištění (úpravy) důlních vod lomu Jiří, společnosti Sokolovská uhelná, právní nástupce, a.s. včetně řešení kalové koncovky. Podstatnou částí předloženého výzkumu je verifikace desulfatační technologie vyvinuté na IEI HGF VŠB-TU Ostrava, založené na chemickém srážení síranů, železa a dalších znečišťujících iontů a výzkumu možností využití vzniklého čistírenského kalu. Kal vzniklý aplikací této technologie je pro daný účel cennou složkou, obsahující ve své struktuře hlinité ionty, teoreticky využitelné zpět v procesu desulfatace surové důlní vody.

Dílčí cíle řešení, které se ztotožňují se závěry přípravných a dílčích výzkumných etap, lze shrnout:

- **Provedení literární rešerše**
- **Odběr vzorků důlní vody a jejich analýza**
- **Ověření desulfatačního účinku vysoké alkalizace pomocí Ca(OH)_2**
- **Ověření desulfatace důlních vod metodou IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava**

Jsou stanoveny dávky činidel potřebných pro dosažení nejvyšší účinnosti desulfatace a optimální dávky činidel pro dosažení koncentrace iontů SO_4^{2-} v upravené důlní vodě pod 300 mg.l^{-1} .
- **Testy desulfatace důlních vod s použitím jiných forem hlinitých iontů pro srážecí reakce síranů**

Testována je desulfatace důlních vod s použitím hlinitých iontů ve formě polyaluminiumchloridu (PAX-18) a ve formě síranu hlinitého. Cílem je stanovit dávky činidel potřebných pro dosažení koncentrace iontů SO_4^{2-} pod 300 mg.l^{-1} .
- **Návrh řešení kalové koncovky desulfatační technologie IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava**
 - a) Regenerace vzniklého kalu pro vlastní srážecí reakci síranů

- testování desulfatačního účinku surového a tepelně upraveného kalu v surové důlní vodě
- získání hlinitých iontů a jejich zpětné použití v surové důlní vodě

b) Možnost využití desulfatačního kalu při separaci kovů z vod

Teoretická část

1. Důlní voda – definice a charakteristické vlastnosti

Problematika důlních vod je úzce spjata s problematikou dolování. Důlní odpady a zbytky po dolování se stávají největším množstvím odpadu, které člověk přemístil, a které si na svou likvidaci vynucují enormní náklady.

Dolování může probíhat hlubinně nebo povrchově. Zejména při povrchové těžbě se přemísťuje velké množství materiálu a často se těží málo bohaté rudy. Výsledné důlní odpady vzniklé při těžbě a úpravě mohou činit až 99% vytěženého materiálu. Značná část dolů se po ukončení těžby zatápí vodou. V důsledku zatopení dochází ke změně hydrologického režimu dolu, což může vést k deseti až stonásobnému zvýšení mineralizace vod.

Pojem „*důlní vody*“ vymezuje zákon č. 44/1988., o ochraně a využití nerostného bohatství. Důlní vody jsou zde definovány následovně [1]: „*Důlní vody jsou všechny vody podzemní, povrchové a srážkové, které vnikly do důlních prostor průsakem nebo gravitací z nadloží, podloží nebo boku nebo prostým vtékáním srážkové vody, a to až do jejich spojení s jinými stálými povrchovými nebo podzemními vodami*“.

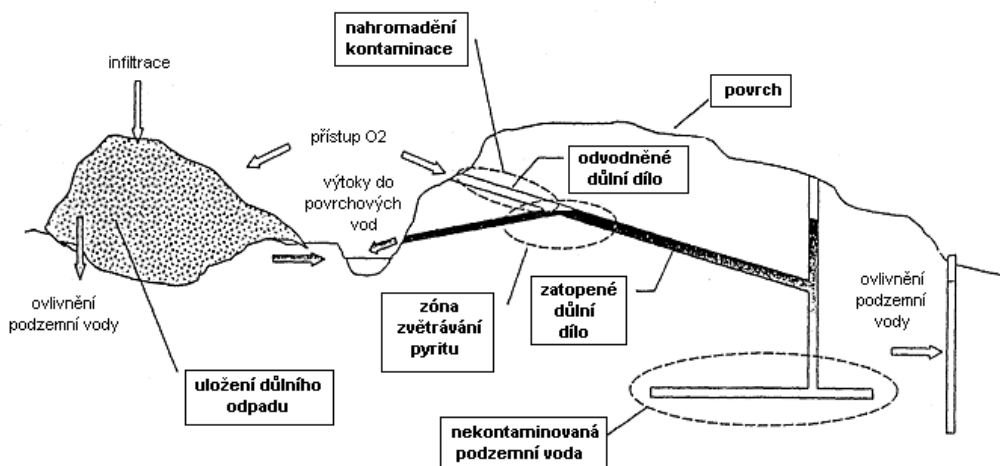
Důlními prostory jsou „*všechna důlní díla a dále vyrubaná, zavalená nebo založená prostory v hlubinných dolech, prostory po vytěženém ložisku v lomu, hliništi nebo po těžbě štěrků a písků z vody*“ [1].

O způsobu a podmínkách vypouštění důlních vod rozhoduje příslušný vodohospodářský orgán, nikoliv však podle vodního zákona, ale na základě zákona horního.

Horní zákon blíže nevymezuje způsob a podmínky vypouštění důlních vod. Proto zde má příslušný vodoprávní úřad plnou volnost ve výběru prostředků, jimiž způsob a podmínky vypouštění vymezí. Při rozhodování je vodoprávní úřad povinen vycházet ze zásad příslušné právní úpravy, v tomto případě provedené především horním a vodním zákonem.

Kyselé důlní vody - Tento typ důlních vod vzniká všude tam, kde jsou větší množství sulfidických rud vystavena oxidačním podmínkám. V průběhu chemických či biochemických reakcí dochází k oxidaci a mobilizaci kovů a síry. Vznikají extrémně

mineralizované vody, které se vyznačují se nízkým pH, vysokou koncentrací SO_4^{2-} iontů a iontů kovů (nejčastěji Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+}) v závislosti na druhu těžené suroviny. Hlavními faktory ovlivňující chemismus vznikajících kyselých důlních vod je množství sulfidických rud, jejich struktura a složení, bakteriální aktivita v prostředí, obsah vody a dostupnost rozpuštěného kyslíku nebo jiných oxidačních činidel.



Obrázek 1: Schematické znázornění důlní činnosti znázorňující zdroje kontaminace a transportní cesty [2]

1.1 Procesy formující chemismus důlních vod

Formování chemismu důlních vod je komplexním procesem, zahrnující fyzikální, fyzikálně-chemické, chemické a biochemické procesy. Tyto procesy jsou různé pro konkrétní lokality. Jde o procesy probíhající na rozhraní pevná látka-kapalina-plyn s tendencí dosáhnout rovnovážného stavu při daných podmínkách prostředí. V procesu tvorby chemismu důlních vod se uplatňuje několik typů chemických procesů. Mezi základní lze uvést rozpouštění a srážení, procesy hydratace a hydrolýzy, oxidačně redukční procesy a v neposlední řadě procesy adsorpce, desorpce a iontové výměny.

Rozpouštění a srážení – Jde o přechod molekul a iontů z jedné fáze do druhé. Dochází k jejich hydrataci, asociaci a disociaci. Rozlišujeme kongruentní rozpouštění a nekongruentní rozpouštění pevných látek. V prvním zmiňovaném případě jednotlivé komponenty přechází do roztoku ve stejných poměrech, v jakých byly v původním minerálu, nevzniká nová pevná fáze. V druhém případě je poměr mezi látkami v roztoku jiný než v původním minerálu, vzniká nová pevná fáze (sekundární minerál). Mezi faktory, které mají dominantní vliv na rozpustnost minerálů, patří především:

- hodnota pH a Eh vodného roztoku
- teplota vodného roztoku

- dynamika vodného roztoku
- obsah CO₂, O₂ a jiných složek ve vodném roztoku
- index rozpustnosti jednotlivých minerálů ve vodném roztoku

Rozpouštění tuhých látek jako fyzikálně-chemický proces probíhá ve dvou stádiích. V prvním stádiu probíhá vlastní rozpouštění, přechod látky z tuhé fáze do roztoku. Na povrchu tuhé fáze se vytváří tenká vrstva s koncentrací odpovídající nasycenému roztoku. V druhém stádiu dochází k difúzi rozpuštěné látky od fázového rozhraní do vrstev s menší koncentrací.

Většina minerálů, se kterými voda přichází do styku, má iontovou strukturu. Při styku iontové mřížky minerálu s vodou dochází k dipólové orientaci molekul vody na ionty mřížky. Aby ionty krystalové mřížky přešly do roztoku, je potřebné překonat přitažlivé síly, které tyto ionty v mřížce udržují. Přitažlivou sílu molekul vody, potřebnou na překonání energie mřížky a převod jejich stavebních jednotek do roztoku nazýváme energií hydratace. K rozpouštění dochází pouze tehdy, pokud je energie hydratace větší než energie mřížky. Rozdíl mezi nimi je potom mírou rozpustnosti daného minerálu ve vodě. Minerál se ve vodě rozpouští tak dlouho, dokud nenastane mezi ním a roztokem rovnováha. Hydrolytický rozklad minerálů je tím silnější, intenzivnější a rychlejší, čím je voda agresivnější [3].

Hydratace - Bezvodné sloučeniny se mění ve vodné, dochází k sorpci vodných molekul. Nejznámějším příkladem je přeměna anhydritu na sádrovec. Hydratací dále vznikají vodnaté křemičitany a hydráty. Proces hydratace pak obvykle přechází v hydrolyzu.

Hydratace je vyvolávána přitahováním molekul vody elektrostatickými silami k povrchu minerálu, přičemž k nenasyčeným kationtům jsou vodní dipóly přitahovány svou kyslíkovou sférou, zatímco k nenasyčeným aniontům jsou vodní dipóly přitahovány svou vodíkovou sférou. Tímto způsobem molekuly vody postupně narušují stabilitu chemických vazeb mezi atomy při povrchu minerálu [3].

Hydrolyza - Základem je disociace vody na vodíkový kation a hydroxylový anion. Při hydrolyze dochází ke štěpení minerálů na kationty, které se po uvolnění slučují s hydroxylovou skupinou a vytvářejí zásady a kyselé složky [3].

Oxidačně-redukční procesy - Tyto procesy významně ovlivňují výskyt a migraci prvků, které se vyskytují ve vodě v různých oxidačních stupních. Podstatně ovlivňují jejich vlastnosti (toxicitu, alkalitu, vodivost apod.).

Oxidačně redukční potenciál slouží k výpočtu poměrného zastoupení jednotlivých oxidačních stupňů daného prvku ve vodě. Je dán obvykle koncentrací rozpuštěného kyslíku. Při nízké koncentraci rozpuštěného kyslíku přestává být kyslík dominantním oxidačním činidlem a oxidačně redukční potenciál je určován dalšími oxidačně redukčními systémy ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$, $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Mn}^{\text{III,IV}}$, $\text{H}_2\text{S-SO}_4^{2-}$, $\text{CH}_4\text{-CO}_2$). Obvyklý rozsah oxidačně redukčního potenciálu v přírodních a užitkových vodách je od -500 mV do 500 mV [39].

Faktory ovlivňující průběh oxidačních procesů s vlivem na kvalitu důlních vod:

- **Geologická charakteristika ložiska** - Hlavní příčinou kontaminace důlních vod jsou oxidační procesy pyritu a chalkopyritu. Geologické prostředí má z hlediska probíhajících oxidačních procesů a jejich následného rozvoje dva základní parametry:
 - *kyselinotvorný potenciál* (zastoupení pyritu a chalkopyritu), rozhodující o vzniku chemických reakcí snižujících pH vod
 - *neutralizační potenciál*, působící proti jejich rozvoji, mobilizující kontaminanty a daný především obsahem karbonátů a některých silikátů [4]
- **Technologie těžby** - Zvolená technologie těžby podporuje nebo znemožňuje rozvoj oxidačních procesů. Rozhodující pro rozvoj oxidačních procesů je doba otevření ložiska a přístup atmosférického kyslíku [4].
- **Způsob sanace ložiska** – Mezi tyto vlivy lze především uvést zatápění ložiska přirozenými přítoky podzemních vod, kdy dochází k postupnému vyčerpání jejich oxidačního potenciálu a v případě zamezení hlubokého oběhu vod i k vytvoření situace rychlého ukončení oxidačních procesů. Sanace dolu v tomto případě může být velice účinná, pokud bude plně zatopena veškerá oxidačními procesy dotčená část horninového prostředí a pokud skutečně bude zamezeno hlubokému oběhu důlních vod [4].
- **Klimatické podmínky** - Ne konkrétní lokalitě významnou měrou ovlivňují oxidační procesy a jejich dopad na důlní vody. Ve středoevropských podmínkách vykazují

oxidační procesy a produkce kyselých vod sezónní výkyvy. Je to dáno okrajovými podmínkami rozvoje bakteriálních procesů a oběhem vody na konkrétní lokalitě [4].

- **Mikrobiální procesy** – Z hlediska produkce kyselých důlních vod jsou velice dobře známy bakteriální procesy podporující oxidaci pyritu. Některé bakterie jsou schopny několikanásobně urychlit oxidaci pyritu (jsou typické pro aerobní oblast). Na druhé straně byly v kyselých důlních vodách izolovány mikroorganismy žijící v anaerobním prostředí, které katalyzují procesy zpětné redukce Fe^{3+} a obdobně redukci síranového iontu na sulfátový [4].

Adsorpce, desorpce a iontová výměna - Adsorpce je proces, při kterém dochází k zachycení iontů z roztoku pevnou fází. Dle kvality a intenzity působení povrchových sil lze adsorpci dělit na fyzikální adsorpci, elektrostatickou adsorpci a chemickou adsorpci. Elektrostatická adsorpce se dále dělí na molekulární adsorpci a iontovou adsorpci (prostá iontová adsorpce a výměnná adsorpce) [5].

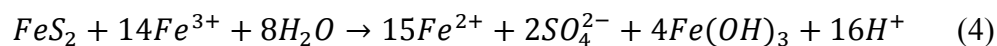
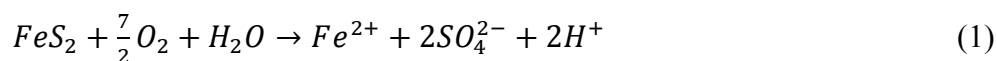
1.1.1 Oxidace pyritu

Oxidace pyritu a markazitu jsou výchozími reakcemi pro vznik kyselých důlních vod. Pyrit je nejrozšířenějším sulfidem, který někdy obsahuje nepatrné příměsi arsenu, kobaltu, niklu, mědi, stříbra, zlata, selenu a dalších prvků. V podmínkách působení povrchových vod se snadno rozkládá, přitom se uvolňuje kyselina sírová, která atakuje okolní horninové prostředí, s nímž reaguje za vzniku nejrůznějších síranů.

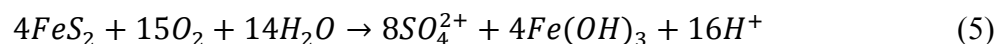
Oxidace pyritu je komplexní proces, který může zahrnovat chemické, elektrochemické a biochemické reakce. Oxidace je silně závislá na jeho zrnitosti a obsahu doprovodných příměsí. V závislosti na okolních podmínkách a výskytu oxidantů, může oxidace pyritu probíhat:

Abiotické podmínky

Prvním stupněm oxidace pyritu je oxidace pyritické síry na síran, za současného uvolnění dvojmocného železa do roztoku (1). Druhým krokem je oxidace dvojmocného železa na trojmocné železo (2). Tato reakce je velmi pomalá (s klesajícím pH se rychlost reakce zpomaluje). Její průběh může být urychlen působením bakterií. Při $\text{pH} > 3$ dochází k vysrážení $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (3). V případě, že hodnota pH je nižší než 3, stávají se železité ionty dominantním oxidantem. V takovém případě dochází k oxidaci pyritu dle rovnice (4). Z rovnice (4) je tedy zřejmé, že k oxidaci pyritu může docházet i bez přístupu kyslíku [6].



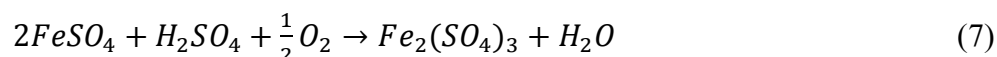
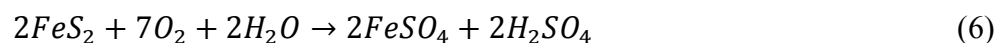
Výše uvedené reakce můžeme shrnout do výsledné rovnice:



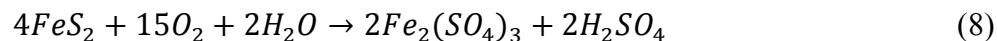
Biotické podmínky

Oxidace pyritu je častěji vysvětlována chemickým schématem Tempe-Delchamps, kde se připouští katalytické působení thionových bakterií.

Dílčí chemické reakce:



Sumární reakci můžeme psát ve tvaru:



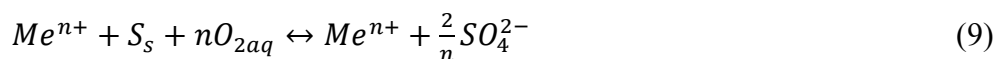
Přesný průběh reakcí však není dosud jednoznačně prokázán.

Kineticky velmi důležité je pokračování reakce (6) prostřednictvím mechanismu (7). Neboť, jak je uvedeno výše, oxidace Fe^{2+} na Fe^{3+} vzdušným kyslíkem probíhá velice pomalu.

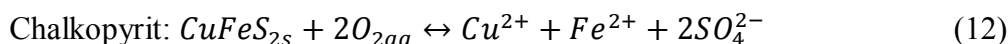
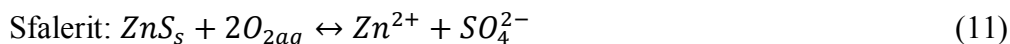
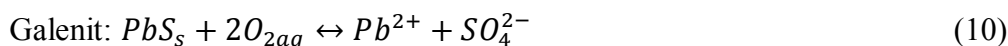
Síru oxidující bakterie jsou aerobní a autotrofní. Příkladem jsou Thiobacillus thiooxidans, Ferrobacillus ferrooxidans a Thiobacillus ferrooxidans [6,7]. Oxidace Fe^{2+} může být katalyzována některými kovy (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} a Mn^{2+}).

Stejně jako pyrit, je většina minerálů za určitých podmínek (E_H -pH) stabilní. Jakmile jsou tyto stabilní podmínky změněny (přísun kyslíku), dochází k oxidaci stabilní fáze na mobilní složky [8].

Oxidace minerální fáze do mobilní formy:



Příklady oxidace minerálů, běžně se nacházejících v hlubinných dolech [8]:



1.1.2 Úloha mikroorganismů

Mikroorganismy hrají důležitou roli v přírodním a umělém prostředí. Většina mikroorganismů v důlních vodách jsou bakterie, ale mohou se vyskytovat i houby, řasy, archaebakterie a rozsivky. Přehled mikroorganismů, vyskytujících se v důlních vodách uvádí Haldberg a Johnson (2005) a Mills (1999).

Působnost mikroorganismů v důlních vodách lze shrnout na dvě oblasti: oxidace sulfidických minerálů a odstranění znečištění důlních vod [8].

Bakterie se nejčastěji vyskytují ve společenstvech při obvyklých teplotách kolem 30-40°C a při pH 1,5-4.

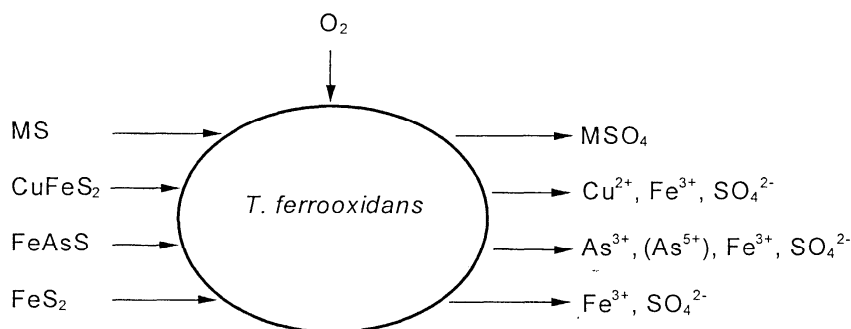
Bakterie lze rozdělit na tři základní skupiny:

- bakterie oxidující železo (IOB)
- bakterie oxidující síru (SOB)
- bakterie redukující síru (SRB)

Schopnost bakterií oxidovat a mobilizovat kovy se využívá i průmyslově v biohydrometalurgii. Bakterie jsou využívány k bioloužení kovů z málo bohatých rud, které by se jinak nevyplatilo upravovat. Vyjíměčně se bakterie mohou využívat k desulfurizaci uhlí.

Nejčastěji zmiňovanou bakterií v souvislosti s kyselými důlními vodami je *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Jde o autotrofní mezofilní bakterii, která energii nutnou pro svůj růst a udržování buňky získává buď oxidací redukovaných forem síry, jako jsou sulfidy, elementární síra, thiosírany, tetrathionany a siřičitany, nebo oxidací železnatých

iontů na železitě. Dokáže se adaptovat i na oxidaci dalších kovů a je rezistentní vůči toxicitě některých těžkých kovů [9].



Obrázek 2: *T. ferrooxidans* v biodegradaci významných sulfidových minerálů [9]

Na povrchu minerálů mohou vznikat společenstva mikroorganismů, která se sama rozvíjí a přizpůsobují prostředí a dokáží až 10 000x urychlit oxidaci. Biooxidace nabývá na významu zejména při extrémně nízkém pH, kdy je již oxidace kyslíkem velmi pomalá [9].

V teoretických pracích zaměřených na rozklad sulfidických minerálů v hnědém uhlí před spalovacím procesem se počítá s katalytickým působením enzymatických produktů specifických bakterií [34].

Jedná se o proces přímého loužení, který lze popsat následovně. Ve vodě je nerozpustný minerál oxidován na rozpustný v několika mezistupních, které jsou katalyzovány enzymaticky. Povrch minerálu je před vlastní oxidací ve vodním prostředí chemicky narušen. Sulfidický anion, uvolněný tímto způsobem může vstoupit do metabolismu bakterie.

Sulfidické minerály se mohou rozkládat i nepřímým loužením resp. nepřímou oxidací. K nepřímé extrakci rud dochází díky interakci minerálů s meziprodukty nebo konečnými produkty metabolismu mikroorganismů.

Tabulka 1: Přehled bakterií a archaeobakterií oxidujících sulfidické minerály [9]

	Oxidující železo	Oxidující železo/síru	Oxidující síru
MESOFILNÍ	<i>Leptospirillum ferrooxidans</i> <i>Ferropasma spp.</i> „ <i>Ferrimicrobium acidophilum</i> “	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> <i>Thiobacillus prosperus</i> „ <i>Sulfobacillus montserratensis</i> “	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> <i>Thiomonas cuprina</i>
MÍRNĚ TERMOFILNÍ	<i>Acidimicrobium ferrooxidans</i> <i>Leptospirillum</i> <i>thermoferrooxidans</i>	<i>Sulfobacillus</i> <i>Thermosulfidooxidans</i> <i>Sulfobacillus acidophilus</i>	<i>Acidithiobacillus caldus</i>
TERMOFILNÍ		<i>Acidianus spp.</i> <i>Sulfolobus matallicus</i> <i>Sulfurococcus yellowstonensis</i>	<i>Matallosphaera spp.</i>

1.1.3 Pufrovací schopnost některých minerálů

Kromě minerálů a mikroorganismů zodpovědných za vznik kyselých důlních vod, jsou v prostředí důlních vod také minerály, které snižují kyselost (vyrovnávají výkyvy pH) takto vzniklých důlních vod. Z chemického hlediska jsou tyto minerály akceptory vodíkových protonů. S tím souvisí i jejich vliv na mobilitu rozpuštěných kovů [8].

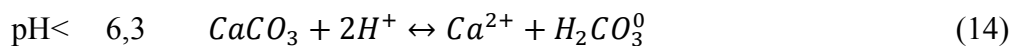
Příklady minerálů schopných spotřebovávat protony produkované během zvětrávání sulfidických rud uvádí tabulka 2.

Tabulka 2: Minerály schopné spotřebovávat protony produkované během zvětrávání sulfidických rud [8]

Minerál	Chemický vzorec	Rozsah pH
Kalcit	CaCO_3	6,5-7,5
Dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	6,5-7,5
Siderit	FeCO_3	4,8-6,3
Gibbsit	$\text{Al}(\text{OH})_3$	4,0-4,3
Ferrihydrit	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	<3,5
Goethit	$\alpha\text{-FeOOH}$	1,3-1,8

Nejúčinnějšími pufry jsou karbonáty, jako je kalcit:





Tyto reakce mohou udržet pH nad 6,0. Problémem je, že vzniklá kyselina uhličitá- H_2CO_3^0 může později bránit vzrůstu pH. Proto jsou tyto reakce účinné zejména tam, kde po jejím rozkladu může docházet k uvolnění vzniklého CO_2 [8,9].

Při rozpouštění kalcitu v přítomnosti kyseliny uhličitě se může vytvářet siderit:

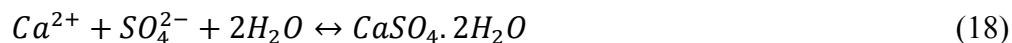


Jeho pozdější rozpouštění při dalším poklesu pH může udržovat pH mezi 4,8 až 6,3.

Další reakcí je rozpouštění gibbsitu a hydroxidu železitého:



Při rozpouštění karbonátů může také docházet k vysrážení sádrovce, což může snížit rychlost migrace síranů [8].

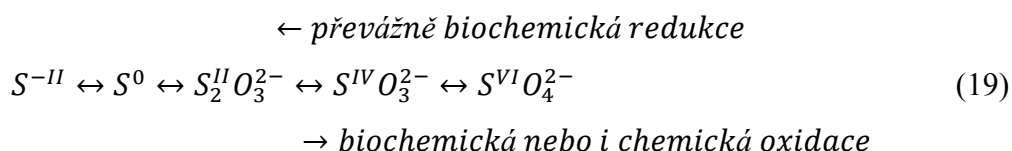


1.2 Prvky vyskytující se dominantně v důlních vodách

1.2.1 Sloučeniny síry

Ve vodách se síra vyskytuje anorganicky nebo organicky vázaná. Anorganické sloučeniny síry mohou být přítomny v oxidačním stupni –II, 0, II, IV a VI (sulfan a jeho iontové formy, thiokyanatany, elementární síra, thiosírany, siřičitany a sírany). Z organických sloučenin jde zejména o bílkoviny, aminokyseliny, thioly a sulfosloučeniny [5].

Koloběh sloučenin síry je založen především na jejich biochemických přeměnách: na biochemickém rozkladu organických látek obsahující sírany ve skupinách –SH a –S-S- a na asimilaci vázané síry rostlinami a mikroorganismy. Při biologickém rozkladu organických látek se síra uvolňuje buď v sulfidické, nebo síranové formě. Přeměny anorganických sloučenin síry lze schematicky znázornit:



V definovaných oblastech pH a při ustáleném oxidačně-redukčním potenciálu je termodynamicky stabilní sulfan a jeho iontové formy, elementární síra a sírany. Naopak termodynamicky nestabilní ve vodách jsou thiokyanatany, thiosírany a siřičitany [5].

Redukci síranů ve vodách je možné chápat jako biochemický proces. Naopak oxidace sulfidické síry může být jak biochemický, tak i chemický proces. K biochemické redukci síranů v neutrálním a alkalickém prostředí je zapotřebí značně záporných hodnot oxidačně-redukčního potenciálu (anaerobní podmínky) [5].

Konečným produktem oxidace sloučenin síry jsou sírany a konečným produktem redukce sulfan a jeho iontové sloučeniny.

Sulfan a jeho iontové sloučeniny podléhají za přítomnosti kyslíku v přírodních odpadních vodách biochemické a chemické oxidaci až na sírany. Biochemická oxidace na elementární síru až sírany probíhá za přítomnosti sírných bakterií, např. rodu *Baggiatoa* a *Chromatium*. V silně kyselém prostředí vod z okolí nalezišť sulfidických rud se na oxidaci sulfanu podílejí bakterie rodu *Thiobacillus* a *Thiobacterium* [5].

Sírany jsou v oxických a anoxických podmínkách ve vodě stabilní. Na sulfidy se biochemicky redukují teprve v anaerobním prostředí při značně záporných hodnotách oxidačně-redukčního potenciálu. I když chemická redukce je termodynamicky možná, probíhá ve vodách teprve při vyšších teplotách (asi 250°C). Proto je redukce síranů ve vodách především biochemický proces, způsobený sulfátredukujícími bakteriemi rodu *Desulfovibrio*, které se běžně vyskytují v sedimentech, ve splaškových odpadních vodách, v zahřívajících povrchových vodách a v podzemních vodách v hlubších horizontech v redukčních zónách. Ve vodách musí být vyčerpán rozpuštěný kyslík a dusičnany, které se redukují přednostně. Sulfátredukující bakterie vyžadují přítomnost alespoň malých koncentrací organických látek, které využívají jako zdroj organického uhlíku [5].

Sírany

Geneze síranů - Hlavními minerály jsou sádrovec ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a anhydrit (CaSO_4). Sírany vznikají dále oxidací sulfidických rud, což je příčinou vysoké koncentrace síranů v důlních vodách [5].

Výskyt ve vodách - Z rozpuštěných forem jde zejména o jednoduchý síranový aniont SO_4^{2-} . Ve vodách s velkou koncentrací síranů mohou být přítomné i iontové asociáty, tzv. sulfátokomplexy $[\text{CaSO}_4(\text{aq})]^0$, $[\text{MgSO}_4(\text{aq})]^0$, $[\text{MnSO}_4(\text{aq})]^0$ aj. Tvorba těchto iontových asociátů může významně ovlivnit rozpustnost síranu vápenatého, vápenato-uhličitanovou rovnováhu, a tím stabilitu a agresivitu vody, rychlost oxidace železa a manganu kyslíkem rozpuštěným ve vodě a další. Vznikem sulfátokomplexů lze vysvětlit některé zdánlivé nesrovnalosti při hodnocení rozpustnosti málo rozpustných síranů ve vodách (CaSO_4 , ettringitu aj.) [5].

Rozdíl v izotropickém složení kyslíku a síry v molekule síranů rozpuštěných ve vodě umožňuje v některých případech určit jejich genezi. Například izotopové zastoupení síry v síranech pocházejících z energetického popílku je značně odlišné od zastoupení v síranech přírodního geochemického původu [5].

Z málo rozpustných síranů přicházejí v hydrochemii a technologii vody v úvahu v pořadí vzrůstající rozpustnosti BaSO_4 , SrSO_4 a CaSO_4 . BaSO_4 se využívá jako adsorbent pro odstraňování Ra z vody. Zvláštní význam má rozpustnost CaSO_4 . Je poměrně značná v závislosti na složení vody. Součin rozpustnosti sádrovice a anhydritu se od sebe příliš neliší ($\log K_s = -4,37$, resp. $-4,12$). Při vyšších koncentracích síranů je při výpočtu nezbytné brát v úvahu tvorbu iontového asociátu $[\text{CaSO}_4(\text{aq})]^0$. Pro první orientaci lze předpokládat, že při 20 °C je v nasyceném roztoku síranu vápenatého koncentrace síranů asi 1 500 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, což odpovídá koncentraci CaSO_4 asi 2 000 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ [5].

Zvláštní sloučeninou je ettringit (Candlotova sůl), který je příčinou síranové agresivity vod vůči betonu. Jeho vznik se také využívá pro odstraňování síranů z důlních vod.

Spolu s hydrogenuhličitaný a chloridy (popř. dusičnany) patří sírany mezi hlavní anionty přírodních vod. V důlních vodách a okolí nalezišť sulfidických rud jsou sírany zcela dominujícím aniontem. Za určitých podmínek mohou však sírany vymizet, jak je tomu např. u fosilních ropných vod, kde došlo v anaerobním prostředí k biochemické redukci síranu na sulfidickou síru [5].

Atmosférické vody obsahují sírany v jednotkách mg.l^{-1} , avšak v průmyslových odpadních vodách se mohou jejich koncentrace pohybovat i v tisících mg.l^{-1} . V prostých podzemních vodách činí obvykle jejich koncentrace desítky až stovky mg.l^{-1} a to se týká i vod povrchových. Zvlášť bohaté na sírany jsou minerální vody. V oblasti Mariánských Lázní se vyskytují minerální vody obsahující až 3 200 mg.l^{-1} síranů. Minerální vody v Karlových Varech mají podstatně vyrovnanější koncentraci síranů, asi 1 400 mg.l^{-1} až 1 680 mg.l^{-1} . Mimořádně vysoké koncentrace síranů se vyskytují v síranových vodách Šaratica (asi 17 000 mg.l^{-1}) a Zajačická (asi 24 000 mg.l^{-1}). Vysoké koncentrace síranů mají také důlní vody z těžby hnědého uhlí. Například v oblasti Komořany se nacházejí v důlních vodách koncentrace síranů průměrně 2 500 mg.l^{-1} [5].

Vlastnosti a význam síranů - Sírany v koncentracích vyskytující se v povrchových a prostých vodách nemají hygienický význam. Při velké koncentraci ovlivňují chuť vody, avšak prahová koncentrace chuti závisí také na přítomných kationtech. Velké koncentrace síranů spolu s většími koncentracemi hořčiku a sodíku způsobují, že voda má laxativní účinky [5].

Zvýšená koncentrace síranů může být rozhodující pro využití těchto vod pro průmyslové účely. Jako příklad lze uvést agresivní působení vody (obsahující vyšší koncentrace síranů) na beton. K rozrušování betonu dochází díky reakci síranových iontů s cementem za vzniku ettringitu ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$).

Sírany a odpadní vody - Mezi základní průmyslová odvětví, která se vyznačují produkcí síranových odpadních vod lze uvést [11]:

- Chemický průmysl, zejména výroba kyseliny sírové.
- Farmaceutický průmysl
- Celulózový a papírenský průmysl
- Strojírenský a elektrochemický průmysl
- Důlní vody

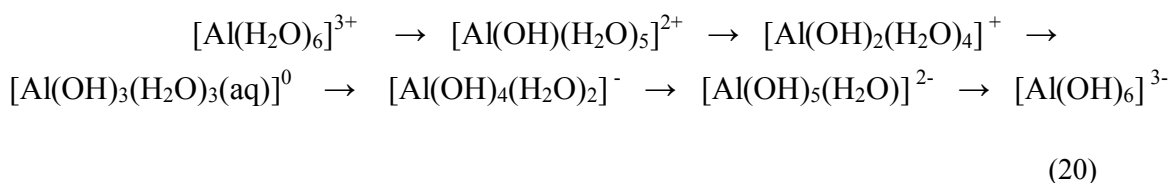
1.2.2 Sloučeniny hliníku

V přírodě se hliník vyskytuje především ve formě hlinitokřemičitanů (živce, slídy, a jejich produkty zvětrávání). Jako příklad lze uvést jílové minerály albit $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ a anortit $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Hliník lze také najít ve formě hydroxidů a oxidů. Například oxid hlinitý se v přírodě nachází jako velmi tvrdý materiál korund, jehož některé odrůdy se cení jako

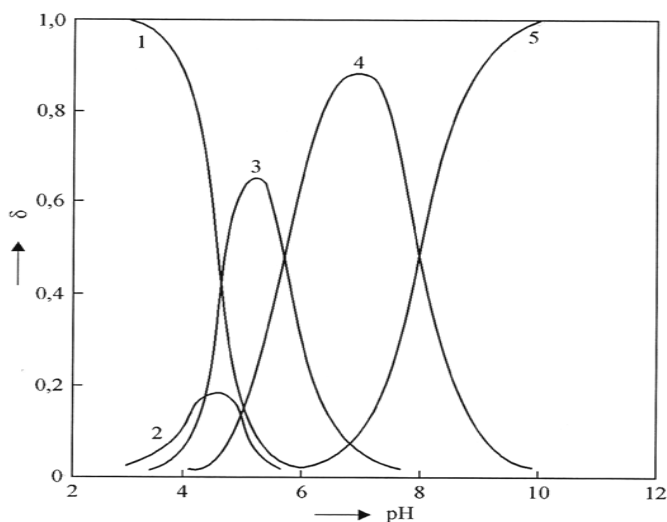
drahokamy. Dalším zdrojem hliníku mohou být tzv. kamencové břidlice, používané dříve pro výrobu kamenců [5].

Antropogenním zdrojem hliníku jsou odpadní vody z povrchové úpravy hliníku a jeho slitin, z výroby papíru, kůže, barviv. Vlivem kyselých srážek se zvětšuje migrace hliníku v půdě, což je také jedna z příčin vzrůstu koncentrace hliníku v podzemních a povrchových vodách [5].

Formy výskytu ve vodě - V rozpuštěné formě jako hexaaquahlinitý kation $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, který převažuje jen v kyselých vodách. Postupná přeměna iontů Al^{3+} až na negativně nabitý ion $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ probíhá podle níže uvedeného schématu, při němž vznikají různé hydroxokomplexy [5]:



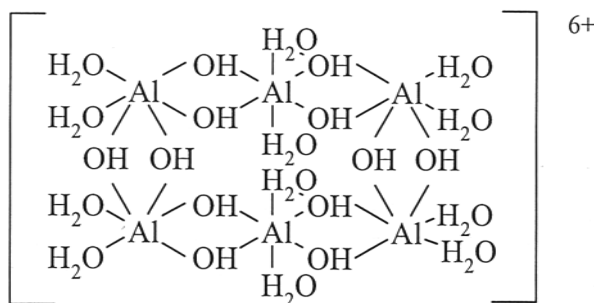
Penta- a hexahydroxohlinitany se tvoří až v silně alkalickém prostředí, které nemá význam v hydrochemii a technologii vody. Distribuční diagram mononukleárních hydroxohlinitanů je na obrázku 3. Teprve asi při hodnotách pH pod 4,5 převažuje v roztoku z rozpuštěných forem jednoduchý hydratovaný ion Al^{3+} a při hodnotách pH nad 8,5 převažují aniontové hydroxokomplexy [5].



Obrázek 3: Nelogaritmický distribuční diagram monomerních hydroxohlinitanů při $T=25^\circ\text{C}$ a $I=0$, δ -distribuční koeficient; 1- Al^{3+} ; 2- AlOH^{2+} ; 3- $\text{Al}(\text{OH})_2^+$; 4- $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{aq})$; 5- $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ [5]

Hydrolyza pokračuje polymeračními reakcemi, při kterých z mononukleárních vznikají polynukleární hydroxohlinity (hydroxopolymery) různého složení, buď kladně, nebo záporně nabitě, např. $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Al}_2(\text{OH})_8]^{2-}$, $[\text{Al}_4(\text{OH})_8]^{4+}$, $[\text{Al}_7(\text{OH})_{17}]^{4+}$, $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$, $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}]^{7+}$, $[\text{Al}_{14}(\text{OH})_{32}]^{10+}$, $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$, obsahující různý počet koordinovaných molekul vody [5].

Při polymeraci vznikají hydroxidové můstky spojující dva atomy hliníku. Polynukleární komplexy jsou buď lineární, nebo sférické. Příklad pravděpodobné struktury je na obrázku 4 [5].



Obrázek 4: Příklad struktury polynukleárního hydroxokomplexu $[\text{Al}_6(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$ [5]

Nízkomolekulární polyhydroxohlinity jsou rozpuštěné, výšomolekulární mají již koloidní charakter. Rovnováha se při tvorbě polynukleárních komplexů ustavuje jen velmi zvolna. Postupně dochází k vylučování tuhé fáze, hydratovaného oxidu hlinitého [5].

V posledním desetiletí byla podrobně sledována hydrolyza hlinitých solí při aplikaci produktů částečné hydrolyzy chloridu hlinitého při koagulaci. Složení produktů hydrolyzy závisí na teplotě, stáří a složení roztoku a na počátečním poměru mezi počáteční koncentrací iontů OH^- a počáteční koncentrací hliníku. Tento poměr kvantifikuje stupeň hydrolyzy chloridu hlinitého a ovlivňuje zastoupení polynukleárních komplexů [5].

Často se tyto sloučeniny popisují obecným vzorcem $[\text{Al}(\text{OH})_x\text{Cl}_y(\text{SO}_4)_z]_n$, který naznačuje, že jde pravděpodobně o polynukleární chloro-hydroxo-sulfato-hlinity. Vzorec $\text{Al}(\text{OH})_3$ odpovídá látkový poměr $c(\text{OH}^-) : c(\text{Al})$ o hodnotě 3. Tento poměr se obvykle označuje symbolem r_{OH} . Hodnota uvedeného poměru se pohybuje u produktů částečné hydrolyzy v rozmezí asi od 1,5 až do 2,0. Při hodnotách poměru r_{OH} asi nad 2,5 dochází již k destabilizaci a k vylučování tuhé fáze [5].

Pro částečně neutralizovaný AlCl_3 se používá obchodní název polyaluminiumchlorid (PAX, PAC), který se aplikuje při úpravě a čištění vod jako

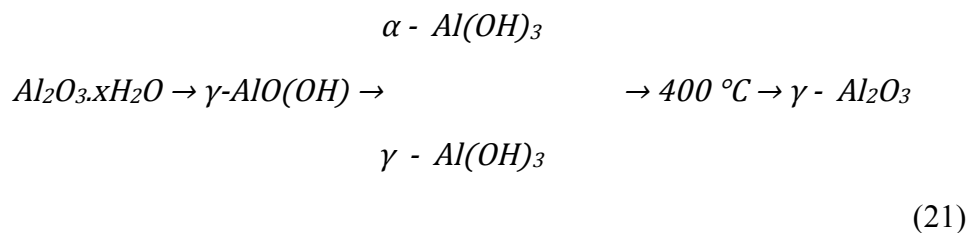
koagulační činidlo. Za hlavní komponentu PAC se pokládá polymer $[Al_13O_4(OH)_{24}]^{7+}$. Složení PAC však závisí na poměru r_{OH} , druhu a koncentraci zásady při neutralizaci, redukční době, přítomnosti dalších iontů a teplotě. Aplikace polyaluminiumchloridu má některé přednosti před samotným síranem hlinitým, protože polyaluminiumchlorid již obsahuje polynukleární komplexy, které se při koagulaci síranem hlinitým teprve vytvářejí. Optimum dávky je poněkud širší, je méně citlivý na nižší teplotu vody a v některých případech lze dosáhnout i menší zbytkové koncentrace hliníku [5].

Kromě hydroxokomplexů existují ještě sulfatokomplexy $[AlSO_4]^+$ a $[Al(SO_4)_2]^-$, fosfatokomplexy (např. $[AlHPO_4]^+$) a fluorokomplexy. Tvorba těchto komplexů probíhá snáze v neutrálním nebo kyselém prostředí. V alkalickém prostředí dochází k jejich transformaci na hydroxokomplexy. Mohou se tvořit i smíšené komplexy s různými ligandy, např. $[Al_3OH(PO_4)_2]^{2+}$. Na rozdíl od některých jiných kovů netvoří hliník komplexy s HCO_3^- a Cl^- [5].

Podle očekávání hliník významně komplexují huminové látky. Tato komplexační schopnost značně závisí na hodnotě pH vody [5]. Se vzrůstající hodnotou pH se zvyšuje, avšak v alkalickém prostředí se již projevuje kompetitivní vliv iontů OH^- jako ligandů, takže k maximální tvorbě komplexů s huminovými látkami dochází obvykle kolem hodnoty pH 6. Vztahuje se buď na hmotnost huminových látek, nebo na hmotnost organického uhlíku. V přírodních vodách s hodnotami pH v rozmezí asi od 4 do 5 se komplexační kapacita pohybuje v desetinách až do 1,5 mmol Al na 1 g huminových látek, resp. v jednotkách mmol Al na 1 g organického uhlíku. Při hodnotách pH pod 3,5 bývá již komplexační schopnost huminových látek vázat hliník často zanedbatelná. Naopak maxima bývá dosaženo při hodnotách pH kolem 6 a dále již komplexační schopnost klesá [5].

Z polynukleárních hydroxokomplexů se postupně tvoří tuhá fáze, hydratovaný oxid hlinitý $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ nejednotného složení, které se mění s časem. Také se označuje jako amorfni $Al(OH)_3$. Stárnutím této sraženiny nebo za specifických podmínek lze připravit dvě krystalické tuhé fáze definovaného složení, buď $AlO(OH)$, nebo $Al(OH)_3$ v modifikacích α nebo γ : α - $AlO(OH)$ (diaspor), γ - $AlO(OH)$ (böhmit), α - $Al(OH)_3$ (bayerit), γ - $Al(OH)_3$ (hydrargilit, gibbsit). K rekrytalizaci amorfniho $Al(OH)_3$ dochází již po 6 h až 9 h.

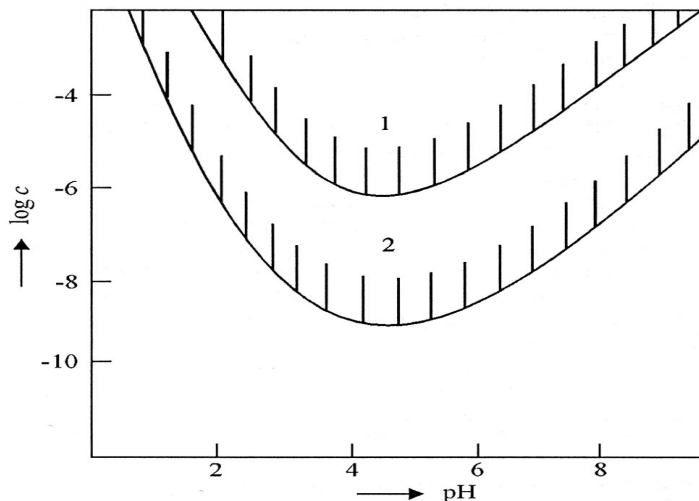
Při alkalizaci kyselých roztoků se za chladu vylučuje zpočátku amorfni hydratovaný oxid hlinitý, přecházející stárnutím (zvláště za vyšších teplot) postupně v následující mikrokrytalické modifikace [5]:



Vznik jednotlivých modifikací α -, resp. γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ závisí na hodnotě pH, resp. na látkovém poměru mezi ionty OH^- a Al. Při hodnotách pH asi pod 7,5 se tvoří převážně gibbsit. Jestliže se do alkalických roztoků přivádí oxid uhličitý, vznikají přímo modifikace α - $\text{Al}(\text{OH})_3$, resp. γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ [5].

Uvedené modifikace se v technologii vody používají jako absorpční činidla jak pro anorganické, tak i pro organické látky [5].

Také rozpustnost jednotlivých modifikací je různá. Čerstvě vysrážený amorfni $\text{Al}(\text{OH})_3$ má hodnotu $\log K_s$ asi -33 , kdežto krystalická modifikace gibbsit asi -36 . Oba diagramy rozpustnosti jsou uvedeny na obrázku 5. Stárnutím, které se projevuje i za chladu již během několika prvních dní po srážení, se rozpustnost podstatně snižuje. Minimální rozpustnosti je dosaženo v rozmezí pH asi od 6 do 7. Minimální rovnovážné koncentrace se stárnutím postupně snižuje z desítek $\mu\text{g.l}^{-1}$ na hodnoty podstatně nižší. Rozpustnost hliníku v alkalické oblasti opět vzrůstá. Malé koncentrace hliníku lze udržet v roztoku jen v poměrně úzkém rozmezí hodnot pH [5].



Obrázek 5: Digramy rozpustnosti hydratovaného oxidu hlinitého, $T=25^\circ\text{C}$, $I=0$; 1-čerstvě srážený amorfni $\text{Al}(\text{OH})_3$; 2- γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibbsit); c -látková koncentrace (mol.l^{-1}) [5]

Uvedená závislost rozpustnosti na stáří sraženiny je důležitá při hodnocení zbytkových koncentrací hliníku bezprostředně po koagulaci hlinitými solemi a v kalové vodě při zahušťování a odvodňování hlinitých vodárenských kalů [5].

Vlastnosti a význam - Voda obsahující hliník byla dlouho považována za zdravotně nezávadnou. Tento názor byl později poněkud revidován s upozorněním na jeho možné neurotické účinky.

Hliník je rovněž toxický pro ryby, což se může projevit v acidifikovaných vodách v důsledku kyselých srážek. Toxicita značně závisí na formách existence hliníku. Obvykle jsou komplexní formy méně toxické než jednoduché ionty. To se týká např. fluorokomplexů nebo komplexů s huminovými látkami. Také křemík snižuje toxicitu hliníku pro ryby, což závisí na hodnotě pH a poměru mezi koncentracemi Al a Si [5].

Koncentrace hliníku patří mezi kritéria znečištění podzemní vody. Koncentrace nad $250 \mu\text{g.l}^{-1}$ se posuzují jako znečištění, které může mít negativní vliv na zdraví člověka a jednotlivé složky životního prostředí. Překročení koncentrace $400 \mu\text{g.l}^{-1}$ představuje znečištění, které může znamenat významné riziko ohrožení zdraví člověka a složek životního prostředí [5].

Náhle a dočasně zvýšené koncentrace hliníku v acidifikovaných, velmi málo mineralizovaných a organicky znečištěných vodách mohou být příčinou snížení povrchového napětí vody a z toho vyplývajícího pění [5].

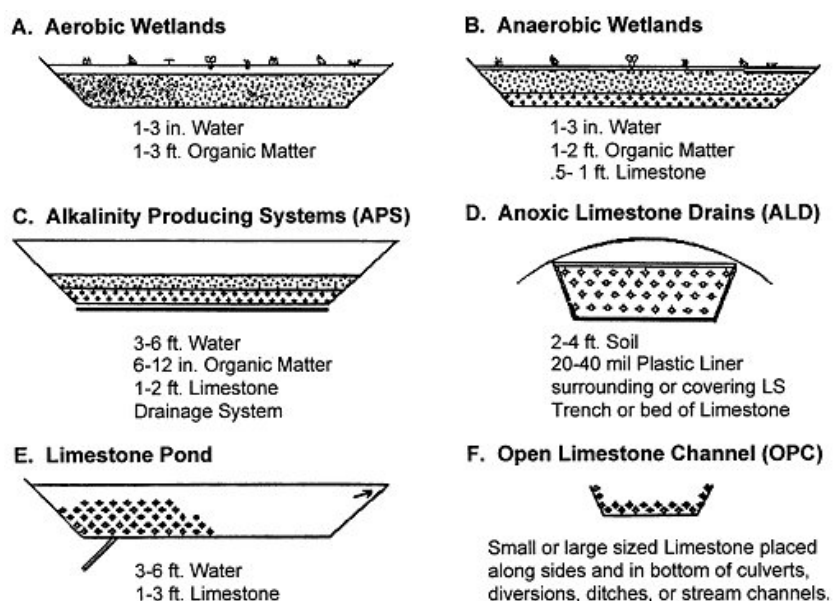
2. Úprava důlních vod

Nejlepší dostupnou technikou pro zamezení škodlivého vlivu kyselých důlních vod na životní prostředí je prevence jejich vzniku. Jestliže nelze jejich tvorbě zabránit, pak je nutné produkované kyselé důlní vody kontrolovat a popřípadě upravovat. Nejlepší dostupné techniky při úpravě důlních vod lze rozdělit na aktivní a pasivní.

- **Aktivní úprava** - obvykle vyžadují stálý přísun chemikálií
- **Pasivní úprava** - vybudování mokřadů, otevřené vápencové příkopy, anoxické vápencové drenáže, odvodňovací vrty

Aktivní úprava důlních vod je často nákladná, proto byl vyvinut systém pasivní úpravy důlních vod, který nevyžaduje kontinuální přísun chemických činidel a který využívá výhod přírodních chemických a biologických procesů k čištění kontaminovaných důlních vod. Mezi základní pasivní technologie se řadí [12]:

- vápencová sanace bez přístupu vzduchu (Anoxic Limestone Drains – ALD)
- systém postupně produkující alkalinitu (Successive Alkalinity Producing Systems – SAPS)
- vápencová sanace za přístupu vzduchu (Oxic Limestone Drains – OLD)
- bariéry s produkcí alkalinity (Alkalinity-producing Diversion Wells)



Obrázek 6: Pasivní technologie úpravy AMD [13]

Realizace pasivních technologií je ovlivněna chemickým složením vody a rychlostí proudění. Z chemických parametrů musí být známy informace o rozpuštěném kyslíku, formě a koncentraci iontů kovů, celkové aciditě a alkalitě, pH apod. Ve výběru optimální pasivní technologie je rozhodující pravděpodobně velikost průtoku vod.

Mezi základní procesy aktivní úpravy patří neutralizace, srážecí procesy, iontová výměna, adsorpce, membránové procesy, flotace a jiné. Výběr vhodných procesů je založený na složení upravované důlní vody a nákladech na úpravu.

2.1 Neutralizace

Pro neutralizaci AMD lze využít chemikálie jako pálené vápno, hašené vápno, sodu a pod. S procesem neutralizace zároveň dochází i k vysrážení kovů z důlní vody.

Neutralizaci je možno uskutečnit těmito způsoby:

- Vypouštění kyselých důlních vod do recipientu, kde se neutralizují hydrogenuhličitany přítomnými ve vodě.
- Smísením kyselých a zásaditých vod v rámci jednoho závodu a dodatečná úprava pH vzniklých vod jen malými dávkami neutralizačních činidel.
- Filtrace kyselých vod přes filtrační náplň vápence nebo dolomitu vhodné zrnitosti.

Přehled základních činidel, využitelných v aktivních systémech udává tabulka 3. Pro jejich použití jsou určující jejich vlastnosti (použitelnost v různých podmínkách), cena a technický ukazatel.

Tabulka 3: Přehled reakčních činidel využívaných pro neutralizaci AMD [13,14]

Název	Chemický vzorec	Účinnost neutralizace	Použití činidla v praxi
Vápenec	CaCO_3	30%	Zvýšení pH a srážení kovů v AMD
Hašené vápno	Ca(OH)_2	90%	Chemická úprava AMD
Pálené vápno	CaO	90%	Používané pro malé, pravidelné průtoky s velkou kyselostí
Uhličitan sodný	Na_2CO_3	60%	Úprava AMD ve vzdálených oblastech s nízkým průtokem, nízkou koncentrací kovů
Hydroxid sodný	NaOH	100%	Využití na odlehlých místech, s nízkým průtokem a velkou kyselostí
Amoniak	NH_3	100%	Rychlé zvýšení pH AMD

Vápenec je využíván na zvýšení pH a srážení kovů v AMD. Má nejnižší materiálové náklady, je nejbezpečnější a je nenáročný na zacházení. Úspěšnost jeho aplikace je omezena jeho nízkou rozpustností a tendencí tvořit nepropustný obal hydroxidu železa [13,14].

Hašené vápno využívané pro chemickou úpravu AMD má tendenci se chovat hydrofobně, a proto je k jeho rozptýlení ve vodě zapotřebí mechanického míchání. Použití hašeného vápna je obzvlášť výhodné a cenově příznivé v situacích s velkými průtoky, vysokou kyselostí, v aerátorech, ve kterých promíchávání zároveň zajišťuje lepší kontakt vápna s vodou. Jeho rozpustnost a účinnost neutralizace je však limitována a se zvyšující se rychlostí se zvyšuje objem nezreagovaného vápence, který sedimentuje spolu s vločkami sraženiny kovů v usazovací nádrži [13,14].

Uhličitán sodný se obvykle používá na úpravu ADM v těžko přístupných terénech, v oblastech s nízkým průtokem, nízkou kyselostí a nízkou koncentrací kovů. Přidává se ve formě tuhých briket [13,14].

Hydroxid sodný se často používá na odlehlých místech s nízkým průtokem a vysokou kyselostí. Ve vodě je dobře rozpustný, rychle se rozptýluje a pH se tak rychle zvyšuje. Nevýhodou využití hydroxidu sodného v kapalně formě na úpravu AMD je jeho vysoká cena a obtížná manipulace (žíravina) [13,14].

Amoniak v plynném skupenství je extrémně rozpustný, rychle reaguje s vodou a může lehce zvyšovat pH AMD až na 9,2. Aplikace amoniaku do AMD je jeden z nejrychlejších způsobů na zvýšení pH vody [13,14].

Pro zvýšení pH vody na určitou hodnotu je zapotřebí nadbytečného množství alkalické látky, neboť část je spotřebována na vysrážení hydroxidů kovů. Proto zvýšené koncentrace kovů v AMD významně ovlivňují její úpravu. Např. v AMD s nízkou koncentrací kyslíku, kde je železo hlavně ve formě železnatých iontů, musí být přidáno dostatečné množství alkalické látky na zvýšení pH roztoku na 8,5, kdy se začne srážet modrozelený hydroxid železnatý. Další možností úpravy AMD s vysokou koncentrací železnatých iontů je provzdušnění upravované vody. V přítomnosti kyslíku se železnaté ionty oxidují na železité a hydroxidy železa vytvářejí oranžově-žlutou sraženinu (yellow boy), $\text{pH} > 3,5$.

2.2 Aerace/Oxidace

Je-li voda okysličována, kovy se sráží při nižším pH. Začlenění aerace/oxidace do systému úpravy důlní vody vede ke zvýšení efektivity jejich úpravy a ke snížení nákladů. Oxidanty (uvedené v tabulce 4) jsou někdy využívány pro účinnější srážení kovů.

Tabulka 4: Oxidanty [13]

Název	Chemický vzorec	Poznámky
Chlornan vápenatý	$\text{Ca}(\text{ClO})_2$	Silný oxidant
Chlornan sodný	NaClO	Silný oxidant
Peroxid vápníku	CaO_2	
Peroxid vodíku	H_2O_2	Silný oxidant
Manganistan draselný	KMnO_4	Velmi efektní, běžně používaný

2.3 Iontová výměna

Využívá schopnost určitých látek (iontoměníčů) vyměnit ionty z vlastních molekul za ionty v roztocích, se kterými se dostávají do kontaktu. K iontové výměně se používají ionexy, nerozpustné, vysokomolekulární látky, obsahující ionizovatelné skupiny. Dle chemického složení jde buď o látky anorganické, nebo organické. Dále jde o látky přírodní nebo synteticky připravené. Příkladem využití iontové výměny při úpravě AMD je tzv. GYP-CIX proces (blíže popsáný v kapitole 3.1) vhodný především k odstranění rozpuštěných síranů [13,14].

2.4 Adsorpce

Efektivní a ekonomicky přijatelnou metodou k odstranění těžkých kovů z AMD je fyzikální adsorpce. Deorkar a Talvarides vyvinuly proces adsorpce, který se skládá z anorganicky chemicky aktivních adsorbentů (ICAAs) pro selektivní opětovné získání Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} a Pb^{2+} z AMD bez neutralizace. Současný výzkum odstranění těžkých kovů z vod je orientován na aplikaci přírodních materiálů a odpadů z průmyslu. Mezi nejvíce testované sorbenty patří zeolity, pyrity, karbonáty, jíly, rašeliny apod. [13,14].

3. Desulfatace důlních vod

Desulfataci důlních vod je možno provádět několika postupy – fyzikálně-chemicky, biologicky či chemicky.

3.1 Fyzikálně-chemické postupy

Membránové procesy (*membrane processes*) – patří do skupiny procesů, v nichž se k oddělování složek využívá selektivní propustnosti permeabilních diafragmat – iontových membrán homogenních nebo nehomogenních.

Přednosti těchto procesů jsou:

- nevnaší do procesu chemická činidla
- nezpůsobuje druhotné zasolování upravovaných vod
- vysoká účinnost separace látek
- kompaktní zařízení, nenáročné na místo, mobilní

Nevýhodou jsou vyšší investiční i provozní náklady. Mohou být zařazeny jen jako procesy předúpravy vody po předchozím fyzikálním čištění [15].

Reverzní osmóza (*RO-reverse osmosis*) – současně s upravovanou vodou je produkován solný koncentrát, obsahující několikanásobek koncentrace síranů, který musí být následně likvidován. Proces vyžaduje vyšší tlakový spád (2-3 MPa). Účinnost procesu je podmíněna účinností předúpravy vstupní vody (membránové moduly nesmí být zanášeny suspenzoidními a kalovými částicemi) [15].

Elektrodialýza (*ED-electrical dialysis*) – založena na využití střídavě uspořádaných latexových a anexových membrán v prostoru mezi anodou a katodou. Vyžaduje precizní předúpravu čištěné vody i následné dořešení solných koncentrátů [15].

Ultrafiltrace (*ultrafiltration*) – funkčně podobná reverzní osmóze. Před membránou (acetát celulózy, polyamid apod.) se koncentrují koloidní a vysokomolekulární organické látky. Oproti reverzní osmóze jsou ultrafiltrační membrány poréznější, průtokové rychlosti vyšší a potřebné tlakové spády nižší (0,1-0,2 MPa) [15].

Iontoměniče (ion-exchange)

GYP-CIX je technologie využívaná na odstranění majoritních iontů z vod. Neupravená voda je přečerpávána do kationtové sekce, kde jsou kationty jako např. Ca^{2+} odstraněné z vody kationtovou výměnou se silně kyselým katexem (R-H). Po průchodu katexem je voda přečerpávána do odplyňovací věže, kde je odstraněna karbonátová zásaditost. Po odstranění rozpuštěných uhličitánů je voda přečerpávána do aniontové části, kde projde vícenásobným stupněm fluidizace. Anionty jako SO_4^{2-} jsou odstraněny z vody aniontovou výměnou se slabě zásaditým anexem (R-OH). Upravená voda má neutrální pH, málo rozpustného vápníku, síranu a dalších rozpustných sloučenin obsahujících kovy. Počet použitých kontaktních stupňů závisí na kvalitě přiváděné vody a požadované kvalitě upravené vody [13,14].

GYP-CIX proces využívá úsporné regenerační techniky, která produkuje sádro jako odpad. Na rozdíl od běžné iontové výměny, kde se na regeneraci používá NaOH a HCl, *GYP-CIX* proces používá na regeneraci iontoměničů $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a H_2SO_4 . Sádra, vznikající při katexové a anexové regeneraci se používá v roztoku na regeneraci iontoměničů, čímž se snižuje množství nově použitých reagentů [13,14].

Ostatní procesy - Destilace, vymrazování,

3.2 Biologické postupy

Jsou založeny na schopnosti desulfatačních bakterií (sulfate-reducing bacteria – SRB) využívat sírany jako akceptory elektronů a tvořit touto cestou sulfidy. Proces je nazýván biologickou desulfurikací, kterou lze schématicky znázornit:



Redukce síranů je samostatný metabolický proces, který nemá aerobní alternativu. Zdrojem energie pro tuto skupinu bakterií jsou organické látky (zvýšená hodnota BSK₅), proto technologie vyžaduje koncový klasický biologický dočišťovací stupeň. Desulfatační bakterie jsou nejaktivnější při teplotě cca 35°C. Reakce jsou přitom velice pomalé [15].

Pro daný účel desulfatace důlních vod byly testovány čisté bakteriální kultury:

- Desulfovibrio desulfuricans
- Desulfovibrio vulgaris

Z výsledků pokusů vyplynulo, že aplikace vybraných kultur, při řádově 100-hodinovém působení, odstraní sírany z důlních vod jen asi z 25%, což nelze považovat za přijatelný výsledek [15].

3.3 Chemické postupy

Podstatou je chemické srážení s vybranými kationty kovů, tvořících se sírany málo rozpustné a ekologicky přijatelné sloučeniny.

Rovnováhy srážecích reakcí jsou charakterizovány tzv. součinem rozpustnosti K_s , který lze pro obecnou srážecí reakci definovat součinem koncentrací jednotlivých složek (pro zředěné roztoky) [10].



$$K_s = [M]^m \cdot [A]^n \quad (24)$$

Účinné srážení, zajišťující dostatečnou desulfataci, musí být řízeným procesem, tzn. musí snížit koncentraci síranů pod 300 mg.l⁻¹ a přitom zbytečně nezatížit vyčištěnou vodu ionty srážecího činidla [15].

Dle použití činidel:

- desulfatace barnatými ionty Ba²⁺
- desulfatace hlinitanem vápenatým CaO.Al₂O₃
- desulfatace vápenatými ionty Ca²⁺
- kombinované srážení

Desulfatace barnatými ionty

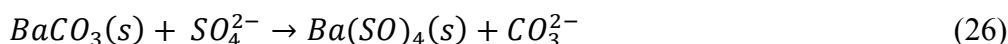
Podstatou je srážení síranů na síran barnatý dle rovnice:



Proces je známý z analytické chemie. Byl pro účely úpravy důlních vod využit již na počátku minulého století.

Jako srážecí činidlo se používá:

- BaCO₃



Desulfatace tuhým uhličitánem barnatým je málo úspěšná, a to především proto, že užití srážecí činidla je málo rozpustné ve vodě a neposkytuje dostatečnou koncentraci barnatých iontů [15].

•Ba(OH)₂

Je pro daný účel z barnatých solí nejvýhodnější, neboť poskytuje účinnou koncentraci iontů Ba²⁺. Voda je současně neutralizována, čímž se úplně vysráží také železo a výrazně se sníží obsah rozpuštěných látek. Proces může být veden k částečné desulfataci, kdy se důlní voda pouze neutralizuje a odželežňuje. Nebo může být provedena úplná desulfatace s následnou zpětnou neutralizací vyčištěné vody na přijatelné pH. Limitujícím faktorem pro použití tohoto desulfatačního činidla je cena a dostupnost [15].

•BaCl₂



Rozpustnost a disociace BaCl₂ je velmi dobrá a při jeho užití je desulfatace ukončena téměř okamžitě.

Pokles koncentrace síranů je spjat s nárůstem koncentrace chloridů, obsah rozpuštěných látek se přitom moc nemění. Nemění se pH ani koncentrace železa v čištěné vodě. Nevýhodnou je také poměrně vysoká cena reagentu [15].

•BaS

Jde o přechodný produkt termického zpracování barytu, může se vyrobit redukcí přírodních barytových koncentrátů.

Produktem je černá sraženina (směs FeS a BaSO₄) a současně uniká H₂S. Při srážení neutralizovaných důlních vod je vývin sulfanu nižší, vzniká sraženina našedlé barvy, která velmi dobře sedimentuje a je dobře filtrovatelná [15].

Desulfatace vápenatými ionty

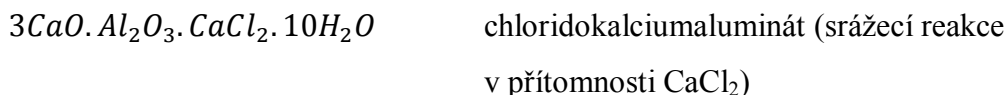
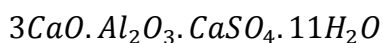
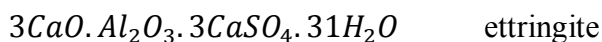
Hydroxid vápenatý (Ca(OH)₂) a vápenec (CaCO₃) jsou běžně užívány v procesu neutralizace kyselých důlních vod. Může být také omezeně použitelný při odstranění síranů z důlních vod. Produktem je síran vápenatý. Rozpustnost vznikajícího síranu vápenatého

(CaSO₄) je 2000 – 2500 mg.l⁻¹, tzn., že v rovnovážném stavu je koncentrace síranů minimálně 1500 mg.l⁻¹. K částečné desulfataci důlních vod dochází tedy při neutralizaci vápenným mlékem, ale redukce síranů je podstatně nižší než při užití barnatých solí [15].

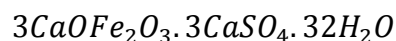
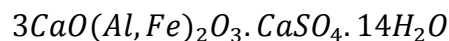
Desulfatace hlinitými ionty

Podstatou je srážení síranových iontů do formy málo rozpustné sloučeniny, Candlotovy sole (ettringitu). Ta vzniká též při korozi betonu, kde se negativně projevuje objemnost sraženiny.

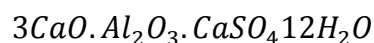
Výsledné produkty srážení mohou mít složení:



Je-li přítomno železo (především Fe³⁺), mohou proběhnout reakce, při kterých vznikají málo rozpustné sulfoalumoferity [18]:



Vysoká koncentrace chloridů v důlní vodě zvyšuje rozpustnost ettringitu, jehož vznik je také závislý na teplotě. Při teplotách nad 40°C se tvoří monosulfát:



Tvorba ettringitu se předpokládá ve vodných roztocích obsahujících CaSO₄, Ca(OH)₂ a sloučeniny hliníku v třetím oxidačním stupni. Hliník může být do procesu dodáván ve formě síranu, chloridu, dusičnanu či částečně hydrolyzovaného chloridu hlinitého nebo ve formě hlinitanu sodného. Podmínkou dobré účinnosti procesu je přebytek vápenatých iontů, které se spotřebovávají nejen na tvorbu ettringitu, ale dále na další podporované reakce probíhající při čištění průmyslových vod (neutralizace, odstraňování oxidu uhličitého, odželezování a odmanganování a v neposlední řadě odstraňování těžkých neželezných kovů) [15,16].

Významnou pozornost při desulfataci hlinitými ionty je nutno věnovat dávkování hlinitých iontů, které jsou sledovaným ukazatelem kvality povrchových vod. Vyšší koncentrace hlinitých iontů mohou způsobit v případě jejich předávkování následné problémy v recipientu (tvorba jemných vloček hydratovaného hydroxidu hlinitého).

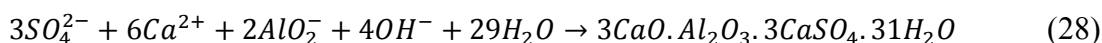
4. Chemické srážení síranů dle metodiky IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava

Na řešitelském pracovišti IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava byla v předchozích letech vyvinuta a provozně verifikována technologie odstraňování nadlimitních obsahů síranů z důlních vod a dalších síranových odpadních vod chemickým srážením [15,17,34,35].

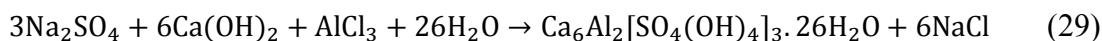
Na varianty srážecích postupů této technologie byly uděleny patenty [36,37,38].

Jde o chemické srážení využívající kombinaci iontů Ca^{2+} , Al^{3+} , OH^- , AlO_2^- .

Pravděpodobný průběh srážecích mechanismů je následující:



nebo



Výsledným produktem reakcí (28) a (29) je ettringit, který byl popsán Bennisterem v roce 1936.

V případě chemického srážení síranů má ettringitová fáze podobu kryptokrystalické jemně disperzní sraženiny, která teprve po opakovaném sušení a dehydrataci nabývá krystalické struktury [15].

Technologie vyvinutá IEI-HGF zahrnuje tyto operace [15]:

- **alkalizace důlních vod** na $\text{pH}=11-12,6$ hydroxidem vápenatým a oddělení vzniklého kalu sedimentací a filtrací
- **chemické srážení síranů solemi hliníku** (obsahující ionty Al^{3+} nebo AlO_2^-) a oddělení vzniklého desulfatačního kalu sedimentací a tlakovou filtrací
- **neutralizace desulfatované vody** kapalným CO_2 a oddělení vzniklého neutralizačního kalu sedimentací a tlakovou filtrací

Touto popsanou technologií je produkováno několik typů „čistírenského“ kalu [15]:

- **alkalizační kal** – vedle $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obsahuje také tuhou fázi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a hydroxidy dalších kovů. Je středně disperzní a rychle sedimentující i bez přídavku flokulačních činidel.

- **desulfatační kal** – obsahuje převážně tuhou složku ettringitickou a hydratované hlinitany vápenaté. Je jemně disperzní a viskózní, velmi obtížně sedimentuje. Rychlost sedimentace lze asi dvojnásobně zvýšit přidavkem vybraného fukulantu.
- **neutralizační kal** – obsahuje uhličitany a hydrogenuhličitany vápenaté. Je středně disperzní a rychle sedimentuje i bez přidavku flokulačních činidel.

Čerstvě vysrážený desulfatační kal je jemně disperzní, viskózní a velmi obtížně sedimentující. Rychlost sedimentace lze asi dvojnásobně zvýšit přidavkem flokulačního činidla. Kal alkalizační a neutralizační je převážně středně disperzní a rychle sedimentující i bez přidavku flokulačních činidel [15].

Výhodou tohoto srážecího postupu je snížení koncentrace síranových iontů zároveň se snížením koncentrace přítomných kovů.

5. Ettringit

V obecném slova smyslu, je „ettringit“ druhové jméno většího počtu minerálů (vyskytujících se v přírodě) podobajících se jak chemickým složením, tak svou strukturou. Dle krystalochemického systému minerálů se ettringit řadí do skupiny ettringitu-metavolnitu, které spadá pod oddělení vodnatých sulfátů s cizími ionty [19].

Tabulka 5: Přírodní minerály ze skupiny ettringitu [19,20]

Ettringit	$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$
Thaumasit	$Ca_6Si_2(SO_4)_2(CO_3)_2(OH)_{12} \cdot 24H_2O$
Jouravskit	$Ca_6Mn_2(SO_4)_2(CO_3)_2(OH)_{12} \cdot 24H_2O$
Bentorit	$Ca_6(Cr, Al)_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$
Sturmanit	$Ca_6(Fe^3, Al)_2(SO_4)_2 \cdot B(OH)_4(OH)_{12} \cdot 26H_2O$
Charlesit	$Ca_6(Al, Si)_2(SO_4)_2 \cdot B(OH)_4(OH)_{12} \cdot 26H_2O$
Despujosit	$Ca_3Mn(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 3H_2O$
Schaurteit	$Ca_3Ge(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 3H_2O$
Fleischerit	$Pb_3Ge(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 3H_2O$

V přírodě se ettringit (sulfohlinitan vápenatý $[Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O]$) vyskytuje jako minerál.

Složení [21]:

Calcium	19,16 %	CaO	26,81 %
Aluminium	4,30 %	Al ₂ O ₃	8,12 %
Hydrogen	5,14 %	H ₂ O	45,93 %
Sulfur	7,66 %	SO ₃	19,14%
Oxygen	63,74 %		
	100,00 %		100,00%

Barva je světležlutá, bezbarvá, bílá, krystaly jsou průhledné až průsvitné, krystalová soustava trigonální, štípatelnost nezřetelná až žádná.

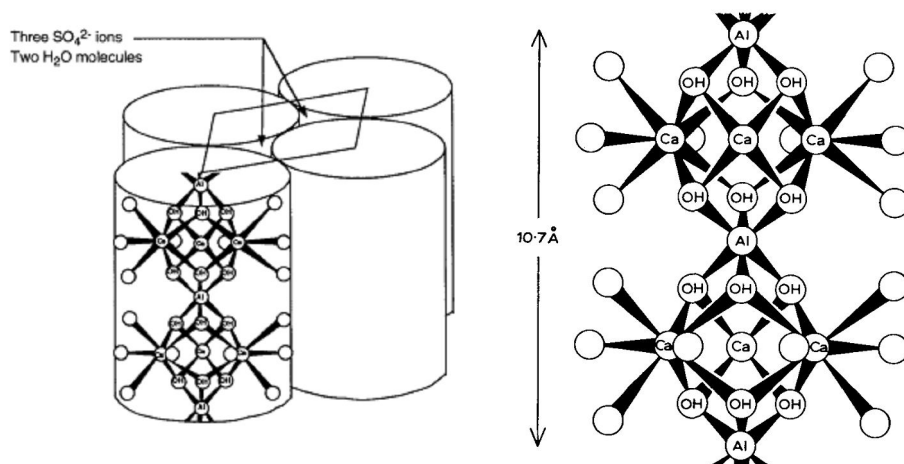
Jde o minerál vznikající již před mnoha tisíci lety ve vápenatých oblastech z podzemních pramenů bohatých na hliník a z vod nasycených sírany. Současná naleziště ettringitu jsou v Irsku, USA, Německu, Jordánsku a Jihoafrické republice. Jeho název je odvozen od místa jeho prvního nálezu (Ettringen, Porýní-Falc, SRN) [22].

Kromě své přírodní formy je ettringit znám také ze silikátových technologií jako minerální fáze, běžně přítomná v cementářských slínkách. V betonářském průmyslu se označuje pod pojmem „cementářský bacil“, poněvadž se vzhledem k vazbě 26 molekul vody rozpíná a způsobuje vznik prasklin a trhlinek betonu, což se negativně promítá na jeho pevnostních charakteristikách [22].

V neposlední řadě se tato sloučenina objevuje jako produkt čištění síranových odpadních vod hlinitými a vápenatými ionty [15,22].

5.1 Krystalová struktura ettringitu

Krystalovou strukturu ettringitu objasnil Moore a Taylor (1970). Skládá se ze sloupců (obsahujících $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3+}$) které jsou spojeny skrz skupinu tří iontů Ca^{2+} , koordinace mnohostěnnů je dokončena molekulami vody. Každý Ca^{2+} ion je koordinován čtyřmi molekulami vody a čtyřmi OH^- ionty. Tyto sloupce mají empirický vzorec $\{\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}^{3+}$. Kanály mezi sloupci obsahují síranové ionty SO_4^{2-} a molekuly vody. Pro každé dvě jednotky $\{\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}^{3+}$ jsou 4 kanálová místa, z nichž 3 obsahují SO_4^{2-} a jedno obsahuje až dvě molekuly vody, empirický vzorec je $\{\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}\} \cdot (3\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (viz obrázek 7) [19].



Obrázek 7: Struktura ettringitu: neoznačené kruhy představují molekuly H_2O [19,23]

Molekuly vody jsou ve struktuře ettringitu z části poutány velmi volně. Zásluhou toho může být vysvětleno odštěpení části vody během sušení nebo při zvýšení teploty a existence ettringitu s různým obsahem krystalové vody.

5.2 Možnosti využití ettringitu

Cementy na bázi ettringitu

Využití cementů na bázi ettringitu se používají při zaplňování vytěžených prostor. Aby bylo možné dokonale využít výhody ettringitových cementů, byla vyvinuta směs, která kromě portlandského cementu (PC) obsahovala i jisté množství HAC (High Alumina Cement). I když v této směsi dochází k velké tvorbě ettringitu, zvyšuje se pevnost dokonce i při relativně vysokém poměru voda-směs. Později byl do směsi přidán akcelerator-

uhličitan sodný. Vedlejšími složkami jsou β -CaSO₄, sádrovec, kyselina citronová atd. Podle složení byly vyvinuty 3 typy těchto směsí, které byly patentovány [24,25,26,27].

Další vlastností ettringitových cementů je jejich odolnost vůči kyselým vodám a síranům, hlavně tzv. „supersulfátové cementy“. Vzniklý beton má potom velkou odolnost vůči slabým roztokům minerálních kyselin s pH pod 3,5 [28].

Využití ettringitu při stabilizaci nebezpečného odpadu

Jde o proces solidifikace/stabilizace (S/S), jehož principem je fixace těžkých kovů ve stabilní struktuře, bránící jejich migraci v životním prostředí. Využívá se při tom schopnosti ettringitu vázat rizikové prvky ve své struktuře [29,30].

Imobilizace iontů rizikových prvků do struktury ettringitu

Ettringit je ve svém složení značně variabilní. Jeho struktura je velmi flexibilní, a je schopná akceptovat určité disproporce ve složení, aniž by došlo k její podstatné změně. Substitucí iontů (resp. jejich interakcí) dochází ke změně chemického složení krystalů. Ionty vhodné pro tuto substituci jsou např. ionty Ca²⁺, Al³⁺, SO₄²⁻ a OH⁻. Substituce daného vazebného místa je určena jeho velikostí (viz tabulka 7) [20].

Tabulka 6: Přehled substitucí ve struktuře ettringitu [20,22]

Substituovaný iont	Imobilizovaný iont
Ca ²⁺	Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺
Al ³⁺	Cr ²⁺ , Fe ³⁺ , Mn ³⁺ , Ni ³⁺ , Co ³⁺ , Ti ³⁺ , Cu ³⁺
SO ₄ ²⁻	B(OH) ₄ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , Cl ⁻ , OH ⁻ , CrO ₄ ²⁻ , AsO ₄ ⁻ , SeO ₄ ²⁻ , VO ₄ ²⁻ , BrO ₃ ⁻ , NO ₃ ⁻ , MoO ₄ ²⁻ , ClO ₃ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , IO ₃ ⁻
OH ⁻	O ²⁻

Tabulka 7: Limity velikostí při substituci iontů ve struktuře ettringitu [20]

Iont	Velikost vazebného místa [nm]
Ca ²⁺	0,090-0,142
Al ³⁺	0,042-0,076
SO ₄ ²⁻	0,062-0,371
OH ⁻	0,062-0,138

Experimentální část

6. Použité metody a přístroje

6.1 Analýza vzorků důlní vody (surové a upravené)

6.1.1 Stanovení pH

pH bylo stanoveno dle normy ČSN ISO 10523 Jakost vod- stanovení pH a to elektrometrickou metodou.

6.1.2 Stanovení koncentrace Al^{3+}

Adsorpční spektrofotometrii - Dle normy ČSN 83 0520, část 22, Chemické a fyzikální rozbor povrchové vody – Stanovení hliníku).

Princip metody spočívá v reakci iontů Al^{3+} s erichromcyaninem R, kdy v rozmezí pH 4,5 až 5,4 vzniká červený komplex. Stanovuje se absorbance v závislosti na koncentraci iontů Al^{3+} (lineární závislost absorbance platí jen pro nízké oblasti koncentrace). Absorbanci měříme na spektrofotoretru SPEKOL 11 při vlnové délce 535 nm s použitím kyvety délky 1 cm. Metoda je vhodná ke stanovení koncentrací Al^{3+} nad $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$.

Kolorimetrická metody - Ke stanovení hlinitých iontů byl použit Aluminium test firmy MERCK, založený na vizuálním porovnání zbarvení vzorku a standardu (destilovaná voda). Tato metoda byla upřednostněna z důvodu větší časové náročnosti stanovení Al^{3+} spektrofotometrií.

6.1.3 Stanovení koncentrace Mn

Stanovení manganu po převedení na manganistan adsorpční spektrofotometrií
- Dle normy ČSN 83 0540, část 16

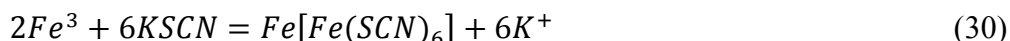
Oxidací sloučenin manganu v kyselém prostředí při zvýšené teplotě a v přítomnosti katalyzátoru vzniká manganistan. K oxidaci je použit peroxosíran amonný, reakce je katalyzována ionty Ag^{+} . Intenzita zbarvení je úměrná koncentraci manganu ve vzorku.

Stanovení koncentrace manganu kolorimetricky - Ke stanovení manganu byl použit test Merck 14 765. Metoda spočívá v porovnání barevné intenzity vzorku a standardu (destilovaná voda). Měřící rozsah je $0,1$ až 10 mg.l^{-1} . Tato metoda byla upřednostněna z důvodu větší časové náročnosti stanovení Mn spektrofotometrií.

6.1.4 Stanovení koncentrace Fe

Stanovení veškerého železa absorpční spektrofotometrií - Dle normy ČSN 83 0540 část 15

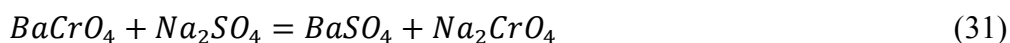
Železo po rozpuštění a po oxidaci na formu s oxidačním číslem 3 reaguje v kyselém prostředí s thiokyanatanem za vzniku červeného zbarvení. Z oxidačních činidel se nejčastěji používá manganistan draselný.



Stanovení koncentrace Fe kolorimetricky - Ke stanovení byl použit test MERCK Test Fer. Metoda spočívá v porovnání barevné intenzity vzorku a standardu (destilovaná voda). Tato metoda byla upřednostněna z důvodu větší časové náročnosti stanovení Fe spektrofotometrií.

6.1.5 Stanovení koncentrace iontů SO_4^{2-}

Absorpční spektrofotometrie - Vzorek vody obsahující sírany se povaří s NaCl a s roztokem chromanu barnatého, aby se síran barnatý vysrážel v hrubozrnné formě. Vzniklé žluté zbarvení chromanu sodného je vhodné k spektrofotometrickému stanovení. Reakce je ovlivněna neutrálními solemi, proto se k reakčnímu roztoku přidává přebytek soli (20%-ní NaCl s obsahem 4,9039 g.l⁻¹ koncentrované kyseliny sírové).



HACH DR/200 - Stanovení koncentrace síranových iontů pomocí adsorpční spektrofotometrie je časově náročné (vzhledem k množství analyzovaných vzorků). Proto byla použita pro jejich stanovení předprogramovaná metoda firmy HACH č. 955 při vlnové délce 450 nm na spektrofotometru HACH DR/2000 (Direkt Reading Spectrophotometr), s použitím reagentu SulfVer 4. Tento reagent je směs chloridu barnatého a kyseliny citrónové.

6.1.6 Stanovení koncentrace chloridů

Pro stanovení koncentrace chloridů bylo použito odměrné argentometrické stanovení. Vzorek se titruje roztokem dusičnanu stříbrného v neutrálním nebo mírně alkalickém prostředí (pH 6,5 až 10,5) za vzniku málo rozpustného chloridu stříbrného.

Konec titrace je indikován chromanem draselným, který tvoří s ionty Ag^+ jen málo rozpustnou sraženinu chromanu stříbrného. Při stanovení probíhají tyto chemické reakce:



Sraženina chloridu stříbrného je bílá, sraženina chromanu stříbrného je červenohnědá. Chroman stříbrný je rozpustnější než chlorid stříbrný, proto při titraci probíhá nejprve reakce podle rovnice 1, tzn. že se v roztoku tvoří bílá sraženina chloridu stříbrného. Po vysrážení veškerého chloridu ze vzorku vody, tj. těsně po dosažení bodu ekvivalence, proběhne reakce podle rovnice 2, tzn. vytvoří se červenohnědá sraženina chromanu stříbrného.

6.1.7 Stanovení RL

Dle normy ČSN 75 7346 Jakost vod – stanovení rozpuštěných látek

6.1.8 Stanovení koncentrace kovů atomovou adsorpční spektrofotometrií

Ke stanovení koncentrace některých kovů byla použita metoda atomové adsorpční spektrofotometrie (AAS). Touto metodou lze rychle, přesně a spolehlivě měřit až 40 prvků obsažených v roztoku. Výhodami je značná selektivita stanovení a nízké limity stanovení. Nevýhodou je, že je tato metoda finančně náročnější

6.2 Analýza vzorků kalů

6.2.1 Rentgenová prášková difrakční analýza

Pro identifikaci krystalické fáze ve vzorcích kalu (sraženiny) byla použita metoda práškové rentgenové difrakce (RTG difrakční analýza). Měření proběhlo v laboratoři výzkumného centra hornin, Institutu geologického inženýrství.

6.2.2 Rentgenová fluorescenční spektrometrie

Toto stanovení bylo provedeno v laboratoři Centra nanotechnologií. Stanovení probíhalo dle SOP č.OAA-07-01.

6.3 Použité přístroje

Kapesní pH metr: typ pH 330 firmy WTW s pH elektrodou Sen Tix 41 (kombinovaná elektroda s gelovým elektrolytem a vestavěným teplotním čidlem) (viz příloha č. 1, foto č. 1).

PRECISION Plus: analytické váhy firmy OHAUS s přesností vážení na 5 desetinných míst.

HACH DR/2000: Spektrofotometr se čtyřmístným displejem pro tři možné výstupy: absorbance, procentuální transmitace a koncentrace. Optický systém je sestaven z jednopaprskového dvojitého monochromatického hranolu, wolframového světelného zdroje a silikonového fotodiodového detektoru. Monochromátor může stanovit vlnovou délku v rozmezí 400-900 nm s přesností $\pm 2\text{nm}$. ROM zajišťuje předprogramovanou kalibraci dat (pro víc než 120 kolorimetrických testovacích procedur) k poskytnutí výstupu v koncentračním modu bez potřeby kalkulací nebo kalibračních křivek (viz příloha č. 1, foto č. 2).

SPEKOL 11: Jednopaprskový spektrofotometr pracující na principu střídavého clonění (modulace světla). Přístroj slouží k měření: propustnosti T, absorbance E, koncentrace $c = F \cdot E$, faktoru při použití kalibračních vzorků o známé koncentraci a kinetických reakcí. Skládá se z funkčních, přezkoušených a vyměnitelných stavebních jednotek. Jsou to: monochromátor, blok modulátoru, kryt žárovky, napájecí zdroj, deska počítače, skříň fotonky a kyvetový prostor (viz příloha č. 1, foto č. 3).

MK 6: míchací kolona se šesti rameny, regulátorem a počítačem otáček
firmy SG PRAHA (viz příloha č. 1, foto č. 5).

Sušárna: Sušárna firmy DUKLA PREŠOV, typ HS 122A

7. Charakteristika vzorků důlních vod, použitých k experimentům

7.1 Sokolovská uhelná, právní nástupce, a.s.

Společnost byla založena ke dni 1.1.1994. Hlavními obory akciové společnosti je dobývání a úprava hnědého uhlí, přeměna výrazné části těžby na ušlechtilá paliva a také obchodní činnost s výslednými produkty, jimiž jsou [40]:

- uhlí pro průmysl a energetiku
- tříděné uhlí pro obyvatelstvo
- brikety
- energoplyn
- elektrická energie
- teplo pro zásobování Karlových Varů, Chodova, Nejdku, Nové role a dalších obcí
- drcené a tříděné kamenivo, těsnicí jíly a jíly pro výrobu keramzitu

Společnost se také zabývá zahlazováním následků hornické činnosti [40].

Geomorfologie a geologie Sokolovské pánve

Území těžební oblasti Sokolovska se sestává ze tří různých geomorfologických útvarů. Většinu plochy zaujímá Sokolovská pánev, na kterou ze severu navazuje masiv Krušných hor a na jihu Slavkovský les (Hornoslavkovská a Karlovarská vrchovina). Územím protéká od západu k východu řeka Ohře [41].

Sokolovská pánev náleží ke krušnohorskému bloku Českého masivu a leží v jihozápadním křídle podkrušnohorské příkopové propadliny. Podle významných tektonických zlomů se tato pánev dělí na karlovarsko-otovickou část, chodovsko-starorolskou část a nejvýznamnější část sokolovskou pánev. Ta je dělena na východní a západní [41].

Centrální část Sokolovské pánve je vyplněna terciárními sedimenty a vyznačuje se nejúplnějším vývojem terciární sedimentace s vesměs největšími mocnostmi jednotlivých souvrství. Povrch celé oblasti tvoří převážně sedimenty cyprisového souvrství [41].

Území sokolovské pánve charakterizují tyto strategické jednotky:

- podložní terciální pánev
- vlastní terciér

- starosedelské souvrství
- uhelné souvrství sloje Josef
- vulkanogenní souvrství
- hlavní uhelné souvrství
 - uhelné vrstvy Anežka
 - meziuhelné vrstvy
 - uhelné vrstvy Antonín
- cyprisové souvrství
- kvartér (ornice, terasovité štěrky a štěrkopísky, svahové hlíny)

Těžba uhlí

Hnědé uhlí uložené v nepravidelně vyvinutých slojích (nejmladší Antonín, Anežka a nejstarší Josef) bylo nejprve těženo hlubinným dobýváním. V současnosti probíhá těžba uhlí výhradně lomovým dobýváním s vysokou výrobností a energetickou účinností [41].

První těžba je doložená zápisem z roku 1760. V současné době se uhlí těží pouze ve východní části sokolovské pánve, a to na lokalitě Jiří a Družba. Těžba lomu Jiří by měla být ukončena nejpozději v roce 2027 a lomu Družba v roce 2043. V západní části byl nejdéle provozován lom Medard – Libík, který ukončil těžbu v roce 2000. V návaznosti na těžbu uhlí jsou provozovány energetické zpracovatelské závody kombinátu Vřesová, Elektrárny Tisová I.a II. a teplárna Sokolov [41].

Vodní toky

Sokolovská pánev je protkána hustou sítí vodních toků s Ohří jako hlavním recipientem. Řada vodních toků byla s ohledem na probíhající povrchovou důlní činnost přeložena ze svých původních tras do uměle vybudovaných koryt [41].

Kvalita vody v tocích je před vstupem do pánevní oblasti až na výjimky dobrá. V pánevní oblasti jsou vodní toky zatěžovány zejména vypouštěnými důlními vodami, což vede k výraznému zhoršení jakosti vody [41].

7.2 Důlní vody lomu Jiří

Důlní vody lomu Jiří jsou velmi problematické z hlediska svého složení (nízké pH, vysoká koncentrace iontů SO_4^{2-}). V současné době jsou tyto důlní vody využívány k retenčním účelům (zatápění lomu Medard). Část důlních vod lomu Jiří je vedena na úpravnu důlních vod Svatava, kde jsou předmětné důlní vody upravovány alkalizací. Z hlediska snížení koncentrace síranových iontů v upravené důlní vodě na hodnotu 300 mg.l^{-1} , je tato úprava nedostačující.

Pro experimenty byla použita důlní voda lomu Jiří, odebraná z retenční nádrže čerpací stanice Lomnice. Vzorky důlních vod byly odebírány jako vzorky prosté (v množství 100-150 litrů). Na místě bylo stanoveno:

- pH - přenosným pH metrem
- $\text{c}(\text{SO}_4^{2-})$ - pomocí analytických testovacích pásků pro detekci a částečné stanovení síranových iontů Merckoquant 10019 firmy Merck
- $\text{c}(\text{Mn})$ - test Merck 14 765

Vzorky byly poté převezeny na pracoviště Institutu environmentálního inženýrství, kde byly analyzovány a použity k experimentům.

Výsledky analýz jednotlivých odebraných vzorků důlních vod jsou uvedeny v následující tabulce (výsledky rozborů důlních vod, provedené přímo na místě, se nelišily od naměřených hodnot v laboratoři).

Tabulka 8: Charakteristika odebraných vzorků důlní vody lomu Jiří

ODBĚR	množství [l]	pH	c (Al) [mg.l^{-1}]	c (Mn) [mg.l^{-1}]	c (Fe) [mg.l^{-1}]	c (SO_4^{2-}) [mg.l^{-1}]	c (Cu) [mg.l^{-1}]	c (Zn) [mg.l^{-1}]	c(RL) [mg.l^{-1}]
9/2006	100	2,47	9,30	10,00	81,60	1 700	<0,001	2,15	2 840
3/2007	100	2,53	10,77	11,58	125,26	1 450	<0,001	4,05	3 021
9/2007	150	2,80	12,52	6,79	12,90	1 117	<0,001	1,51	2 260
4/2008	150	3,00	7,25	4,00	12,50	1 173	<0,001	1,40	3 112
1/2009	100	7,15	0,25	0,87	0,1	1 226	<0,001	0,27	2 563

Pozn.: V termínu 1/2009 byly vzorky důlní vody lomu Jiří odebrány z Hlavní čerpací stanice Marie (Divize Jiří), z důvodu nepříznivých klimatických podmínek na čerpací stanici Lomnice.

8. Desulfatace důlní vody

8.1 Způsob vyhodnocení

První část experimentů byla zaměřena na snížení koncentrace iontů SO_4^{2-} v důlní vodě s použitím různých chemických činidel:

- desulfatace v přítomnosti $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
- desulfatace dle metody IEI HFG, VŠB-TU Ostrava (s využitím hlinitanu sodného)
- desulfatace s použitím jiných forem hlinitých iontů

Cílem bylo ověření účinnosti desulfatace. Byly stanoveny optimální dávky činidel, potřebných k dosažení koncentrace síranových iontů v upravené důlní vodě pod hodnotu 300 mg.l^{-1} (což je maximální přípustná koncentrace síranů pro povrchové vody). Dále byly stanoveny dávky činidel potřebné pro dosažení co nejvyšší účinnosti desulfatace.

Účinnost desulfatace byla počítána dle vztahu:

$$\eta = \frac{(a-b)}{a} \cdot 100 \quad [\%] \quad (34)$$

a... koncentrace síranů v surové důlní vodě

b... koncentrace síranů v upravené důlní vodě

8.2 Desulfatace důlní vody lomu Jiří alkalizací

Metodika:

- dávkování Ca(OH)_2 do 1 litru důlní vody
- míchání po dobu 15 minut při 250 ot.min^{-1}
- filtrace suspenze
- stanovení pH a koncentrace síranů ve filtrátu

Tabulky 9-13 zobrazují průběh a výsledky experimentů získaných při desulfataci jednotlivých vzorků důlních vod lomu Jiří odebraných v různých časových periodách.

Tabulka 9: Desulfatace důlní vody lomu Jiří (odběr 9/2006) s použitím Ca(OH)_2

POKUS	SUROVÁ DŮLNÍ VODA		UPRAVENÁ DŮLNÍ VODA			
	pH	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	$m\text{Ca(OH)}_2$ [g.l ⁻¹]	pH	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	η [%]
1	2,47	1 700	2,6	11,75	1 558	8,35
2	2,47	1 700	2,8	12,32	1 523	10,41
3	2,47	1 700	3,0	12,39	1 487	12,53
4	2,47	1 700	3,2	12,52	1 404	17,41
5	2,47	1 700	3,5	12,61	1 395	17,94

Pozn.: $c(\text{SO}_4^{2-})$ – koncentrace síranových anionů, $m\text{Ca(OH)}_2$ – dávka hydroxidu vápenatého, η – účinnost separace síranových anionů

Tabulka 10: Desulfatace důlní vody lomu Jiří (odběr 3/2007) s použitím Ca(OH)_2

POKUS	SUROVÁ DŮLNÍ VODA		UPRAVENÁ DŮLNÍ VODA			
	pH	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	$m\text{Ca(OH)}_2$ [g.l ⁻¹]	pH	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	η [%]
1	2,53	1 450	2,4	12,25	1 326	8,55
2	2,53	1 450	2,6	12,32	1 294	10,75
3	2,53	1 450	2,8	12,44	1 250	13,79
4	2,53	1 450	3,0	12,46	1 236	14,76
5	2,53	1 450	3,2	12,54	1 240	14,48

Pozn.: $c(\text{SO}_4^{2-})$ – koncentrace síranových anionů, $m\text{Ca(OH)}_2$ – dávka hydroxidu vápenatého, η – účinnost separace síranových anionů

Tabulka 11: Desulfatace důlní vody lomu Jiří (odběr 9/2007) s použitím Ca(OH)_2

POKUS	SUROVÁ DŮLNÍ VODA		UPRAVENÁ DŮLNÍ VODA			
	pH	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	$m\text{Ca(OH)}_2$ [g.l ⁻¹]	pH	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	η [%]
1	2,8	1 117	1,4	10,42	1 064	4,74
2	2,8	1 117	1,6	11,20	1 048	6,18
3	2,8	1 117	1,8	12,06	1 028	7,97
4	2,8	1 117	2,0	12,34	993	11,10
5	2,8	1 117	2,6	12,60	934	16,38

Pozn.: $c(\text{SO}_4^{2-})$ – koncentrace síranových anionů, $m\text{Ca(OH)}_2$ – dávka hydroxidu vápenatého, η – účinnost separace síranových anionů

Tabulka 12: Desulfatace důlní vody lomu Jiří (odběr 4/2008) s použitím $\text{Ca}(\text{OH})_2$

POKUS	SUROVÁ DŮLNÍ VODA		UPRAVENÁ DŮLNÍ VODA			
	pH	$\text{c}(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	$\text{mCa}(\text{OH})_2$ [g.l ⁻¹]	pH	$\text{c}(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	η [%]
1	3,0	1 173	2,0	12,16	1 120	4,51
2	3,0	1 173	2,4	12,29	1 127	3,92
3	3,0	1 173	2,6	12,41	1 059	9,72
4	3,0	1 173	2,8	12,47	1 012	13,73
5	3,0	1 173	3,0	12,59	998	14,92

Pozn.: $\text{c}(\text{SO}_4^{2-})$ – koncentrace síranových anionů, $\text{mCa}(\text{OH})_2$ – dávka hydroxidu vápenatého, η – účinnost separace síranových anionů

Tabulka 13: Desulfatace důlní vody lomu Jiří (odběr 1/2009) s použitím $\text{Ca}(\text{OH})_2$

POKUS	SUROVÁ DŮLNÍ VODA		UPRAVENÁ DŮLNÍ VODA			
	pH	$\text{c}(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	$\text{mCa}(\text{OH})_2$ [g.l ⁻¹]	pH	$\text{c}(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	η [%]
1	7,15	1 226	1,4	12,19	1 164	5,06
2	7,15	1 226	1,6	12,40	1 099	10,36
3	7,15	1 226	1,8	12,52	1 025	16,39

Pozn.: $\text{c}(\text{SO}_4^{2-})$ – koncentrace síranových anionů, $\text{mCa}(\text{OH})_2$ – dávka hydroxidu vápenatého, η – účinnost separace síranových anionů

Z experimentů desulfatace vzorků důlních vod lomu Jiří vysokou alkalizací s využitím hydroxidu vápenatého vyplynulo, že je nedostačující pro dosažení koncentrace iontů SO_4^{2-} pod 300 mg.l⁻¹. U jednotlivých odebraných vzorků důlních vod bylo dosaženo nejvyšší účinnosti v rozmezí cca 14-18%.

8.3 Desulfatace důlní vody lomu Jiří dle metody IEI-HGF, VŠB-TU

Ostrava

Pro srážení iontů SO_4^{2-} byl použit krystalický hlinitan sodný s obsahem 50,24% Al_2O_3 . Složení krystalického hlinitanu sodného je uvedeno v příloze č.2.

Metodika:

- dávkování $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do 1 litru důlní vody
- míchání po dobu 15 minut při 250 ot.min^{-1}
- dávkování NaAlO_2
- míchání po dobu 30 minut při 250 ot.min^{-1}
- filtrace suspenze
- stanovení pH a koncentrace síranů ve filtrátu

Tabulky 14-18 zobrazují průběh a výsledky experimentů získaných při desulfataci jednotlivých vzorků důlních vod lomu Jiří odebraných v různých časových periodách. Vzhledem k rozsahu prováděných experimentů desulfatace, jsou v tabulkách shrnuty pouze vybrané výsledky.

Tabulka 14: Desulfatace důlní vody lomu Jiří (odběr 9/2006) dle metody IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava

POKUS	SUROVÁ DŮLNÍ VODA		UPRAVENÁ DŮLNÍ VODA				
	pH	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	$m\text{Ca}(\text{OH})_2$ [g.l ⁻¹]	pH	$m\text{NaAlO}_2$ [g.l ⁻¹]	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	η [%]
1	2,47	1 700	3,2	12,50	0,2	1 231	27,59
2	2,47	1 700	3,2	12,52	0,3	1 023	39,82
3	2,47	1 700	3,2	12,50	0,4	892	47,52
4	2,47	1 700	3,2	12,52	0,5	648	61,88
5	2,47	1 700	3,2	12,50	0,6	463	72,76
6	2,47	1 700	3,2	12,51	0,7	286	83,18
7	2,47	1 700	3,2	12,50	0,8	151	91,12
8	2,47	1 700	3,2	12,50	1,0	103	93,94
9	2,47	1 700	3,2	12,50	1,2	67	96,06
10	2,47	1 700	3,2	12,51	1,3	7	99,59

Pozn.: $c(\text{SO}_4^{2-})$ – koncentrace síranových anionů, $m\text{Ca}(\text{OH})_2$ – dávka hydroxidu vápenatého, $m\text{NaAlO}_2$ – dávka hlinitanu sodného, η – účinnost separace síranových anionů

Tabulka 15: Desulfatace důlní vody lomu Jiří (odběr 3/2007) dle metody IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava

POKUS	SUROVÁ DŮLNÍ VODA		UPRAVENÁ DŮLNÍ VODA				
	pH	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	$\text{mCa}(\text{OH})_2$ [g.l ⁻¹]	pH	mNaAlO_2 [g.l ⁻¹]	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	η [%]
1	2,53	1 450	3,2	12,50	0,2	1 126	22,34
2	2,53	1 450	3,2	12,51	0,3	934	35,59
3	2,53	1 450	3,2	12,51	0,4	866	40,28
4	2,53	1 450	3,2	12,50	0,5	721	50,28
5	2,53	1 450	3,2	12,51	0,6	402	72,28
6	2,53	1 450	3,2	12,52	0,7	232	84,00
7	2,53	1 450	3,2	12,50	0,8	111	92,34
8	2,53	1 450	3,2	12,51	1,0	93	93,59
9	2,53	1 450	3,2	12,51	1,2	102,3	92,94

Pozn.: $c(\text{SO}_4^{2-})$ – koncentrace síranových anionů, $\text{mCa}(\text{OH})_2$ – dávka hydroxidu vápenatého, mNaAlO_2 – dávka hlinitanu sodného, η – účinnost separace síranových anionů

Tabulka 16: Desulfatace důlní vody lomu Jiří (odběr 9/2007) dle metody IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava

POKUS	SUROVÁ DŮLNÍ VODA		UPRAVENÁ DŮLNÍ VODA				
	pH	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	$\text{mCa}(\text{OH})_2$ [g.l ⁻¹]	pH	mNaAlO_2 [g.l ⁻¹]	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	η [%]
1	2,8	1 117	2,2	12,53	0,2	958	14,23
2	2,8	1 117	2,2	12,52	0,3	803	28,11
3	2,8	1 117	2,2	12,54	0,4	682	38,94
4	2,8	1 117	2,2	12,52	0,5	498	55,42
5	2,8	1 117	2,2	12,54	0,6	290	74,04
6	2,8	1 117	2,2	12,54	0,7	194	82,63
7	2,8	1 117	2,2	12,54	0,8	151	86,48
8	2,8	1 117	2,2	12,54	1,0	112	89,97
9	2,8	1 117	2,2	12,53	1,2	18	98,39

Pozn.: $c(\text{SO}_4^{2-})$ – koncentrace síranových anionů, $\text{mCa}(\text{OH})_2$ – dávka hydroxidu vápenatého, mNaAlO_2 – dávka hlinitanu sodného, η – účinnost separace síranových anionů

Tabulka 17: Desulfatace důlní vody lomu Jiří (odběr 4/2008) dle metody IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava

POKUS	SUROVÁ DŮLNÍ VODA		UPRAVENÁ DŮLNÍ VODA				
	pH	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	$\text{mCa}(\text{OH})_2$ [g.l ⁻¹]	pH	mNaAlO_2 [g.l ⁻¹]	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	η [%]
1	3,0	1 173	3,0	12,51	0,2	1 023	12,79
2	3,0	1 173	3,0	12,50	0,3	926	21,06
3	3,0	1 173	3,0	12,52	0,4	792	32,48
4	3,0	1 173	3,0	12,50	0,5	543	53,71
5	3,0	1 173	3,0	12,50	0,6	321	72,63
6	3,0	1 173	3,0	12,51	0,7	193	83,55
7	3,0	1 173	3,0	12,50	0,8	52,5	95,52
8	3,0	1 173	3,0	12,52	1,0	25	97,87

Pozn.: $c(\text{SO}_4^{2-})$ – koncentrace síranových anionů, $\text{mCa}(\text{OH})_2$ – dávka hydroxidu vápenatého, mNaAlO_2 – dávka hlinitanu sodného, η – účinnost separace síranových anionů

Tabulka 18: Desulfatace důlní vody lomu Jiří (odběr 1/2009) dle metody IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava

POKUS	SUROVÁ DŮLNÍ VODA		UPRAVENÁ DŮLNÍ VODA				
	pH	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	$m\text{Ca}(\text{OH})_2$ [g.l ⁻¹]	pH	$m\text{NaAlO}_2$ [g.l ⁻¹]	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	η [%]
1	7,15	1 226	1,8	12,51	0,2	1 110	9,46
2	7,15	1 226	1,5	12,50	0,3	982	19,90
3	7,15	1 226	1,8	12,52	0,4	823	32,87
4	7,15	1 226	1,8	12,50	0,5	601	50,98
5	7,15	1 226	1,8	12,50	0,6	332	72,92
6	7,15	1 226	1,8	12,51	0,7	215	82,46
7	7,15	1 226	1,8	12,50	0,8	63	94,86
8	7,15	1 226	1,8	12,52	1,0	12	99,02

Pozn.: $c(\text{SO}_4^{2-})$ – koncentrace síranových anionů, $m\text{Ca}(\text{OH})_2$ – dávka hydroxidu vápenatého, $m\text{NaAlO}_2$ – dávka hlinitanu sodného, η – účinnost separace síranových anionů

Z výsledků experimentů lze konstatovat, že desulfatací důlních vod lomu Jiří dle metody IEI- HGF, VŠB-TU Ostrava lze dosáhnout velmi vysoké účinnosti.

8.3.1 Stanovení optimálních dávek srážecích činidel

Na základě získaných výsledků byly v následujících experimentech stanoveny optimální dávky srážecích činidel, potřebné pro dosažení koncentrace iontů SO_4^{2-} v upravené důlní vodě pod hodnotu 300 mg.l⁻¹. Výsledky těchto experimentů jsou shrnuty v tabulkách, kde jsou zvýrazněny optimální dávky srážecích činidel.

Tabulka 19: Stanovení optimálních dávek srážecích činidel důlní vody lomu Jiří (odběr 9/2006)

POKUS	SUROVÁ DŮLNÍ VODA		UPRAVENÁ DŮLNÍ VODA				
	pH	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	$m\text{Ca}(\text{OH})_2$ [g.l ⁻¹]	pH	$m\text{NaAlO}_2$ [g.l ⁻¹]	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	η [%]
1	2,47	1 700	3,2	12,51	0,6	423	75,12
2	2,47	1 700	3,2	12,50	0,65	294	82,71
3	2,47	1 700	3,2	12,51	0,7	236	86,12
4	2,47	1 700	3,2	12,50	0,75	263	84,53

Pozn.: $c(\text{SO}_4^{2-})$ – koncentrace síranových anionů, $m\text{Ca}(\text{OH})_2$ – dávka hydroxidu vápenatého, $m\text{NaAlO}_2$ – dávka hlinitanu sodného, η – účinnost separace síranových anionů

Tabulka 20: Stanovení optimálních dávek srážecích činidel důlní vody lomu Jiří (odběr 3/2007)

POKUS	SUROVÁ DŮLNÍ VODA		UPRAVENÁ DŮLNÍ VODA				
	pH	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	$m\text{Ca}(\text{OH})_2$ [g.l ⁻¹]	pH	$m\text{NaAlO}_2$ [g.l ⁻¹]	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	η [%]
1	2,53	1 450	3,2	12,50	0,6	402	72,28
2	2,53	1 450	3,2	12,51	0,65	367	74,69
3	2,53	1 450	3,2	12,51	0,7	256	82,34
4	2,53	1 450	3,2	12,50	0,75	198	86,34

Pozn.: $c(\text{SO}_4^{2-})$ – koncentrace síranových anionů, $m\text{Ca}(\text{OH})_2$ – dávka hydroxidu vápenatého, $m\text{NaAlO}_2$ – dávka hlinitanu sodného, η – účinnost separace síranových anionů

Tabulka 21: Stanovení optimálních dávek srážecích činidel důlní vody lomu Jiří (odběr 9/2007)

POKUS	SUROVÁ DŮLNÍ VODA		UPRAVENÁ DŮLNÍ VODA				
	pH	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	$\text{mCa}(\text{OH})_2$ [g.l ⁻¹]	pH	mNaAlO_2 [g.l ⁻¹]	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	η [%]
1	2,8	1 117	2,2	12,53	0,5	468	58,10
2	2,8	1 117	2,2	12,52	0,55	312	72,07
3	2,8	1 117	2,2	12,54	0,6	286	74,39
4	2,8	1 117	2,2	12,52	0,65	196	82,45

Pozn.: $c(\text{SO}_4^{2-})$ – koncentrace síranových anionů, $\text{mCa}(\text{OH})_2$ – dávka hydroxidu vápenatého, mNaAlO_2 – dávka hlinitanu sodného, η – účinnost separace síranových anionů

Tabulka 22: Stanovení optimálních dávek srážecích činidel důlní vody lomu Jiří (odběr 4/2008)

POKUS	SUROVÁ DŮLNÍ VODA		UPRAVENÁ DŮLNÍ VODA				
	pH	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	$\text{mCa}(\text{OH})_2$ [g.l ⁻¹]	pH	mNaAlO_2 [g.l ⁻¹]	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	η [%]
1	3,0	1 173	3,0	12,50	0,5	521	55,58
2	3,0	1 173	3,0	12,50	0,55	368	68,63
3	3,0	1 173	3,0	12,50	0,6	298	74,60
4	3,0	1 173	3,0	12,50	0,65	200	82,95

Pozn.: $c(\text{SO}_4^{2-})$ – koncentrace síranových anionů, $\text{mCa}(\text{OH})_2$ – dávka hydroxidu vápenatého, mNaAlO_2 – dávka hlinitanu sodného, η – účinnost separace síranových anionů

Tabulka 23: Stanovení optimálních dávek srážecích činidel důlní vody lomu Jiří (odběr 1/2009)

POKUS	SUROVÁ DŮLNÍ VODA		UPRAVENÁ DŮLNÍ VODA				
	pH	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ [g.l ⁻¹]	pH	mNaAlO_2 [g.l ⁻¹]	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	η [%]
1	7,15	1 226	1,8	12,51	0,5	612	50,08
2	7,15	1 226	1,8	12,50	0,6	362	70,47
3	7,15	1 226	1,8	12,52	0,65	293	76,10
4	7,15	1 226	1,8	12,50	0,7	223	81,81

Pozn.: $c(\text{SO}_4^{2-})$ – koncentrace síranových anionů, $\text{mCa}(\text{OH})_2$ – dávka hydroxidu vápenatého, mNaAlO_2 – dávka hlinitanu sodného, η – účinnost separace síranových anionů

8.3.2 Stanovení potřebných dávek srážecích činidel pro dosažení co nejvyšší účinnosti desulfatace

V neposlední řadě byly zjišťovány dávky srážecích činidel, potřebné k vysrážení síranů v důlní vodě na co nejnížší koncentraci. Výsledky jsou prezentovány v níže uvedených tabulkách, kde jsou zvýrazněny dávky srážecích činidel pro dosažení co nejvyšší účinnosti.

Tabulka 24: Důlní voda lomu Jiří (odběr 9/2006)

POKUS	SUROVÁ DŮLNÍ VODA		UPRAVENÁ DŮLNÍ VODA				
	pH	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	$\text{mCa}(\text{OH})_2$ [g.l ⁻¹]	pH	mNaAlO_2 [g.l ⁻¹]	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	η [%]
1	2,47	1 700	3,2	12,49	1,2	67,3	96,04
2	2,47	1 700	3,2	12,47	1,25	12,6	99,26
3	2,47	1 700	3,2	12,50	1,3	1,8	99,89
4	2,47	1 700	3,2	12,50	1,35	24,3	98,57

Pozn.: $c(\text{SO}_4^{2-})$ – koncentrace síranových anionů, $\text{mCa}(\text{OH})_2$ – dávka hydroxidu vápenatého, mNaAlO_2 – dávka hlinitanu sodného, η – účinnost separace síranových anionů,

Tabulka 25: Důlní voda lomu Jiří (odběr 3/2007)

POKUS	SUROVÁ DŮLNÍ VODA		UPRAVENÁ DŮLNÍ VODA				
	pH	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	$\text{mCa}(\text{OH})_2$ [g.l ⁻¹]	pH	mNaAlO_2 [g.l ⁻¹]	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	η [%]
1	2,53	1 450	3,2	12,50	1,0	89	93,86
2	2,53	1 450	3,2	12,52	1,05	33	97,72
3	2,53	1 450	3,2	12,51	1,1	0,83	99,94
4	2,53	1 450	3,2	12,50	1,15	24	98,34
5	2,53	1 450	3,2	12,50	1,2	93	93,59

Pozn.: $c(\text{SO}_4^{2-})$ – koncentrace síranových anionů, $\text{mCa}(\text{OH})_2$ – dávka hydroxidu vápenatého, mNaAlO_2 – dávka hlinitanu sodného, η – účinnost separace síranových anionů

Tabulka 26: Důlní voda lomu Jiří (odběr 9/2007)

POKUS	SUROVÁ DŮLNÍ VODA		UPRAVENÁ DŮLNÍ VODA				
	pH	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	$\text{mCa}(\text{OH})_2$ [g.l ⁻¹]	pH	mNaAlO_2 [g.l ⁻¹]	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	η [%]
1	2,8	1 117	2,2	12,55	1,0	102	90,87
2	2,8	1 117	2,2	12,57	1,05	76	93,20
3	2,8	1 117	2,2	12,54	1,1	2,3	99,79
4	2,8	1 117	2,2	12,55	1,15	0,76	99,93
5	2,8	1 117	2,2	12,56	1,2	10	99,10
6	2,8	1 117	2,2	12,54	1,25	32	97,14

Pozn.: $c(\text{SO}_4^{2-})$ – koncentrace síranových anionů, $\text{mCa}(\text{OH})_2$ – dávka hydroxidu vápenatého, mNaAlO_2 – dávka hlinitanu sodného, η – účinnost separace síranových anionů

Tabulka 27: Důlní voda lomu Jiří (odběr 4/2008)

POKUS	SUROVÁ DŮLNÍ VODA		UPRAVENÁ DŮLNÍ VODA				
	pH	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	$\text{mCa}(\text{OH})_2$ [g.l ⁻¹]	pH	mNaAlO_2 [g.l ⁻¹]	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	η [%]
1	3,0	1 173	3,0	12,51	0,8	62,3	94,69
2	3,0	1 173	3,0	12,53	0,85	11,4	99,03
3	3,0	1 173	3,0	12,50	0,9	0,65	99,94
4	3,0	1 173	3,0	12,51	0,95	26	97,78
5	3,0	1 173	3,0	12,50	0,1	48	95,91

Pozn.: $c(\text{SO}_4^{2-})$ – koncentrace síranových anionů, $\text{mCa}(\text{OH})_2$ – dávka hydroxidu vápenatého, mNaAlO_2 – dávka hlinitanu sodného, η – účinnost separace síranových anionů

Tabulka 28: Důlní voda lomu Jiří (odběr 1/2009)

POKUS	SUROVÁ DŮLNÍ VODA		UPRAVENÁ DŮLNÍ VODA				
	pH	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	$\text{mCa}(\text{OH})_2$ [g.l ⁻¹]	pH	mNaAlO_2 [g.l ⁻¹]	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	η [%]
2	7,15	1 226	1,8	12,53	0,85	52	95,76
3	7,15	1 226	1,8	12,50	0,9	12	99,02
4	7,15	1 226	1,8	12,52	0,95	0,56	99,95
5	7,15	1 226	1,8	12,50	0,1	15	98,78
6	7,15	1 226	1,8	12,50	0,15	23	98,12

Pozn.: $c(\text{SO}_4^{2-})$ – koncentrace síranových anionů, $\text{mCa}(\text{OH})_2$ – dávka hydroxidu vápenatého, mNaAlO_2 – dávka hlinitanu sodného, η – účinnost separace síranových anionů

Z uvedených výsledků vyplývá, že desulfatací dle metodiky IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava lze z důlní vody lomu Jiří odstranit téměř 100 % iontů SO_4^{2-} .

8.4 Desulfatace důlní vody lomu Jiří s použitím jiných forem hlinitých iontů

8.4.1 Desulfatace důlní vody lomu Jiří pomocí hlinitých iontů ve formě polyaluminiumchloridu

V této etapě byly testovány postupy desulfatace dle patentu CZ 292 239 [39]. Testy desulfatace důlní vody lomu Jiří byly provedeny na vzorku důlní vody odebrané v termínu 1/2009 (charakteristika vod viz tabulka 8, kapitola 7.2). Cílem bylo ověřit účinek této metody s cílem dosažení koncentrace iontů SO_4^{2-} v upravené důlní vodě pod 300 mg.l^{-1} .

Hlinité ionty byly do procesu dávkovány ve formě koncentrovaného roztoku PAX-18, kdy 1 ml roztoku obsahuje 133 mg iontů Al^{3+} a 288 mg chloridových iontů.

Metodika 1:

- dávkování PAX-18 do 0,5 litru důlní vody
- míchání po dobu 2 minut při 200 ot.min^{-1}
- míchání po dobu 20 minut při 80 ot.min^{-1}
- dávkování 20% suspenze Ca(OH)_2 k dosažení pH 11,5 ($\pm 0,5$).
- míchání po dobu 2 minut při 200 ot.min^{-1}
- míchání po dobu 40 minut při 80 ot.min^{-1}
- filtrace suspenze
- stanovení pH a koncentrace síranů ve filtrátu

Tabulka 29: Desulfatace důlní vody lomu Jiří (odběr 1/2009) s použitím PAX-18

POKUS	SUROVÁ DŮLNÍ VODA		UPRAVENÁ DŮLNÍ VODA				
	pH	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l^{-1}]	PAX-18 [ml]	20% Ca(OH)_2 [ml]	pH	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l^{-1}]	η [%]
1	7,15	1 226	1	4,5	11,32	280	77,16
2	7,15	1 226	2	7,5	11,51	28	97,72
3	7,15	1 226	3	9	11,35	57	95,35
4	7,15	1 226	4	11	11,28	103	91,60
5	7,15	1 226	4,5	12	11,19	70	94,29
6	7,15	1 226	5	13	11,37	118	90,38

Pozn.: $c(\text{SO}_4^{2-})$ – koncentrace síranových anionů, PAX-18 – dávka polyaluminiumchloridu, 20% Ca(OH)_2 – dávka 20% suspenze hydroxidu vápenatého, η – účinnost separace síranových anionů

Na základě získaných výsledků (uvedených v tabulce 29) byla ověřena optimální dávka PAX-18, pro dosažení koncentrace síranových iontů v upravené důlní vodě pod 300

mg.l⁻¹ (tj. dávka 1 ml PAX-18 a 4,5 ml 20% suspenze Ca(OH)₂). Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 30: Ověření optimální dávky PAX-18

POKUS	SUROVÁ DÜLNÍ VODA		UPRAVENÁ DÜLNÍ VODA					
	pH	c(SO ₄ ²⁻)	PAX-18	20% Ca(OH) ₂	pH	c(SO ₄ ²⁻)	c(Cl ⁻)	η
		[mg.l ⁻¹]	[ml]	[ml]		[mg.l ⁻¹]	[mg.l ⁻¹]	[%]
1	7,15	1 226	1	4,5	11,56	260	278	78,79
2	7,15	1 226	1	4,5	11,58	263	279	78,55
3	7,15	1 226	1	4,5	11,55	258	280	79,00

Pozn.: c(SO₄²⁻) – koncentrace síranových anionů, **PAX-18** – dávka polyaluminiumchloridu, **20% Ca(OH)₂** – dávka 20% suspenze hydroxidu vápenatého, **c(Cl⁻)** – koncentrace Cl⁻, **η** – účinnost separace síranových anionů

Z výsledků je patrné, že při desulfataci dle metodiky 1 lze dosáhnout požadované koncentrace síranových iontů v upravené dülní vodě pod hodnotu 300 mg.l⁻¹. Dále lze říci, že při optimální dávce 1 ml PAX-18 na 500 ml dülní vody se do upravované dülní vody uvolní cca 280 mg iontů Cl⁻. Imisní standard ukazatelů přípustného znečištění povrchových vod, dle Nařízení vlády ČR č. 229/2007 Sb. uvádí koncentraci pro chloridy 250 mg.l⁻¹.

V další části byla testována optimální dávka PAX-18 (tj. 1 ml), dávkovaného po alkalizaci dülní vody.

Metodika 2

- dávkování 20% suspenze Ca(OH)₂ do 0,5 litru dülní vody k dosažení pH 11,5 (± 0,5)
- míchání po dobu 10 minut při 200 ot.min⁻¹
- dávkování PAX - 18
- míchání po dobu 30 minut při 80 ot.min⁻¹
- po uplynutí 10 minut po nadávkování PAX-18 změřeno pH
- filtrace suspenze
- stanovení pH a koncentrace síranů ve filtrátu

Tabulka 31: desulfatace dülní vody lomu Jiří (odběr 1/2009)

POKUS	SUROVÁ DÜLNÍ VODA		UPRAVENÁ DÜLNÍ VODA				
	pH	c(SO ₄ ²⁻)	PAX-18	20% Ca(OH) ₂	pH	c(SO ₄ ²⁻)	η
		[mg.l ⁻¹]	[ml]	[ml]		[mg.l ⁻¹]	[%]
1	7,15	1 226	1	4,5	10,79	734	40,13
2	7,15	1 226	1	5	11,33	393	67,94
3	7,15	1 226	0,9	4,5	11,36	704	42,58

Pozn.: c(SO₄²⁻) – koncentrace síranových anionů, **PAX-18** – dávka polyaluminiumchloridu, **20% Ca(OH)₂** – dávka 20% suspenze hydroxidu vápenatého, **η** – účinnost separace síranových anionů

Z výsledků uvedených v tabulce 31 vyplývá, že optimální dávka 1ml PAX-18 na 500 ml důlní vody (zjištěná dle metodiky 1) není účinná při použití výše uvedeného postupu (dávkování PAX-18 po alkalizaci důlní vody).

8.4.2 Desulfatace důlní vody lomu Jiří pomocí hlinitých iontů ve formě síranu hlinitého

Metodika 1

- do 0,5 l vzorku důlní vody nadávkován $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
- míchání po dobu 2 minut při 200 ot.min^{-1}
- míchání po dobu 20 minut při 80 ot.min^{-1}
- dávkování 20% suspenze $\text{Ca}(\text{OH})_2$ k dosažení pH 11,5 ($\pm 0,5$).
- míchání po dobu 2 minut při 200 ot.min^{-1}
- míchání po dobu 40 minut při 80 ot.min^{-1}
- po 10 minutách od nadávkování 20% suspenze $\text{Ca}(\text{OH})_2$ změřeno pH ve vzorku
- filtrace suspenze
- stanoveno pH a koncentrace síranů ve filtrátu

Pro snížení koncentrace iontů SO_4^{2-} byly vybrány dávky 50% síranu hlinitého tak, aby obsahovaly stejné množství hlinitých iontů vnášených do procesu jako u 1 ml, 3 ml a 5 ml dávky PAX-18. Výsledky jsou shrnuty v následující tabulce.

Tabulka 32: Desulfatace důlní vody Jiří (odběr 1/2009) s 50% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dle metodiky 1

POKUS	SUROVÁ DŮLNÍ VODA		UPRAVENÁ DŮLNÍ VODA				
	pH	$\text{c}(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ [ml]	20% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [ml]	pH	$\text{c}(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	η [%]
1	7,15	1 226	2	10,5	11,61	1 211	1,22
2	7,15	1 226	6	16,0	11,46	1 181	3,67
3	7,15	1 226	10	17,5	11,31	1 174	4,24

Pozn.: $\text{c}(\text{SO}_4^{2-})$ – koncentrace síranových anionů, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – dávka síranu hlinitého, 20% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – dávka 20% suspenze hydroxidu vápenatého, η – účinnost separace síranových anionů

Metodika 2:

- do 0,5 litru vzorku důlní vody dávkována 20% suspenze Ca(OH)_2 k dosažení pH 11,5 ($\pm 0,5$)
- míchání po dobu 10 minut při 200 ot.min⁻¹
- dávkování $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ve formě 50% roztoku
- míchání po dobu 30 minut při 80 ot.min⁻¹
- po uplynutí 10 minut po nadávkování $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ změřeno pH ve vzorku
- filtrace suspenze
- ve filtrátu bylo stanoveno pH a koncentrace síranů

Pro snížení koncentrace iontů SO_4^{2-} byly vybrány dávky 50% síranu hlinitého tak, aby obsahovaly stejné množství hlinitých iontů vnášených do procesu jako u 1 ml, 3 ml a 5 ml dávky PAX-18. Výsledky jsou shrnuty v následující tabulce.

Tabulka 33: Desulfatace důlní vody Jiří (odběr 1/2009) s 50% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dle metodiky 2

POKUS	SUROVÁ DŮLNÍ VODA		UPRAVENÁ DŮLNÍ VODA				
	pH	$c(\text{SO}_4^{2-})$ mg.l ⁻¹	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ml	20% Ca(OH)_2 ml	pH	$c(\text{SO}_4^{2-})$ mg.l ⁻¹	η %
1	7,15	1 226	2	9,0	11,63	1 208	1,47
2	7,15	1 226	6	15,0	11,65	1 184	3,43
3	7,15	1 226	10	17,0	11,23	1 178	3,92

Pozn.: $c(\text{SO}_4^{2-})$ – koncentrace síranových anionů, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – dávka síranu hlinitého, 20% Ca(OH)_2 – dávka 20% suspenze hydroxidu vápenatého, η – účinnost separace síranových anionů

Z výsledků desulfatace s použitím $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ při použití výše jmenovaných postupů (metodika 1 a metodika 2) je zřejmé, že i při nejvyšší dávce 10 ml 50% síranu hlinitého nedochází ke snížení síranových iontů tak účinně, jako v případě použití PAX-18.

8.5 Dílčí závěr: Desulfatace důlní vody lomu Jiří

Cílem testů bylo ověřit účinnost srážení síranových iontů s použitím různých srážecích činidel. Testována byla:

- účinnost desulfatace vysokou alkalizací důlní vody $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- účinnost desulfatace dle metody IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava (hlinitan sodný)
- účinnost desulfatace s využitím jiných forem hlinitých iontů (PAX-18 a síran hlinitý)

Ze zjištěných výsledků vyplývá:

Pouhá alkalizace surové důlní vody lomu Jiří je pro odstranění iontů SO_4^{2-} z důlní vody neúčinná.

Při využití metodiky IEI-HGF, VŠB TU Ostrava (s použitím hlinitanu sodného) lze sírany z důlní vody lomu Jiří vysrážet téměř s téměř stoprocentní účinností. Dávky pro dosažení koncentrace pod 300 mg.l^{-1} se v daném případě pohybují v rozmezí 1,8 - 3,2 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 0,6 - 0,7g NaAlO_2 na 1 litr upravované důlní vody, v závislosti na složení jednotlivých odebraných vzorků důlní vody lomu Jiří. Téměř stoprocentní účinnosti desulfatace v upravené důlní vodě lomu Jiří lze dosáhnout při dávkách v rozmezí 1,8 - 3,2 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 0,9 - 1,3 g NaAlO_2 na 1 litr upravované důlní vody, v závislosti na složení jednotlivých odebraných vzorků důlní vody.

Při testování PAX-18 na vzorku důlní vody odebraném 1/2009 (s obsahem iontů SO_4^{2-} 1226 mg.l^{-1} a pH 7,15) byly síranové ionty odstraněny s 90% účinností. A to konkrétně při použití postupu, kdy je nejdříve dávkován PAX-18 a poté je voda alkalizována. Pro dosažení koncentrace SO_4^{2-} v upravené důlní vodě pod 300 mg.l^{-1} byla stanovena optimální dávka 1 ml PAX-18 a 4,5 ml 20% suspenze $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na 500 ml surové důlní vody.

Nevýhodou procesu desulfatace důlní vody s použitím PAX-18 je, že se do upravené důlní vody vnáší nežádoucí ionty Cl^- . S optimální dávkou (1 ml PAX-18) bylo do procesu vneseno 278 mg.l^{-1} iontů Cl^- . Přípustná koncentrace chloridů v povrchové vodě je dle Nařízení vlády ČR 229/2007 Sb. stanovena na 250 mg.l^{-1} .

Použití síranu hlinitého se pro desulfataci důlní vody lomu Jiří neosvědčilo.

9. Návrh řešení kalové koncovky desulfatační technologie IEI HGF, VŠB-TU Ostrava

Kal, vznikající v procesu desulfatace důlních vod (dle metodiky IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava) obsahuje ve své struktuře ionty Al^{3+} , které jsou cennou složkou pro srážení síranových iontů.

V následujících kapitolách je proto řešena možnost využití kalů, vznikajících při procesu desulfatace, zpět v procesu prvotního srážení síranových iontů.

Pozornost byla zaměřena na:

- Testování čistírenského kalu čerstvého a tepelně upraveného (105 °C a 600 °C) v procesu desulfatace
- Testování desulfatačního kalu čerstvého a tepelně upraveného (105 °C a 600 °C) v procesu desulfatace
- Získání hlinitých iontů z čerstvého čistírenského kalu a jejich zpětné použití v procesu desulfatace

Z hlediska jiného využití desulfatačního kalu byla testována také možnost použití desulfatačního kalu k separaci iontů kovů z vod. K testům byly použity modelové roztoky obsahující kationty Fe, Cu a Cd.

Dosažené výsledky jsou shrnuty v následujících kapitolách.

9.1 Testování desulfatačního a čistírenského kalu na surové důlní vodě

9.1.1 Příprava vzorků desulfatačního a čistírenského kalu

Vzorky desulfatačního a čistírenského kalu byly připraveny z důlní vody lomu Jiří odebrané 9/2007. Důlní voda obsahovala $1\,117\text{ mg.l}^{-1}$ síranových iontů při pH 2,8.

Metodika přípravy čistírenského kalu:

- alkalizace důlní vody Ca(OH)_2 k pH 12,5 ($\pm 0,1$)
- míchání po dobu 15 minut při 250 ot.min^{-1}
- dávkování NaAlO_2
- míchání po dobu 30 minut při 250 ot.min^{-1}
- filtrace suspenze (čistírenského kalu)
- úprava čistírenského kalu

Metodika přípravy desulfatačního kalu:

- alkalizace důlní vody Ca(OH)_2 k pH 12,5 ($\pm 0,1$)
- míchání po dobu 15 minut při 250 ot.min^{-1}
- filtrace suspenze (alkalizační kal)
- dávkování NaAlO_2
- míchání po dobu 30 minut při 250 ot.min^{-1}
- filtrace suspenze (desulfatační kal)
- úprava desulfatačního kalu

Do procesu desulfatace bylo vneseno 320 mg iontů Al^{3+} na 1 litr upravované důlní vody. Dávka Ca(OH)_2 byla $2,2\text{ g}$ na 1 litr surové důlní vody. Síranové ionty byly odstraněny s účinností 99%. Vzniklý desulfatační (čistírenský kal) obsahoval 100% Al^{3+} iontů vnesených do procesu desulfatace.

Složení čistírenského a desulfatačního kalu bylo ověřeno metodou XRFS v laboratoři Centra nanotechnologií. Výsledky jsou uvedeny tabulce 34.

Tabulka 34: Složení desulfatačního a čistírenského kalu, stanovené metodou XRFS

		Desulfatační kal (vysušen při t 105°C)	Čistírenský kal (vysušen při t 105°C)
Parametr			
Na ₂ O	%hmot.	<1	<1
MgO	%hmot.	<0,3	2,2±0,4
Al ₂ O ₃	%hmot.	13,7±1,4	13,7±1,4
SiO ₂	%hmot.	<0,2	0,31±0,04
P ₂ O ₅	%hmot.	<0,05	<0,05
SO ₃	%hmot.	18,1±1,9	26,8±2,7
K ₂ O	%hmot.	<0,04	<0,04
CaO	%hmot.	32,2±3,3	34,3±3,5
TiO ₂	%hmot.	0,0062±0,0007	0,0070±0,0007
MnO	%hmot.	<0,002	0,117±0,012
Fe ₂ O ₃	%hmot.	0,037±0,004	0,190±0,019

Celkem bylo připraveno 6 typů kalu, lišících se úpravou:

1. čistírenský kal čerstvý, bez tepelné úpravy
2. čistírenský kal, vysušený při teplotě 105 °C
3. čistírenský kal, upravený při teplotě 600°C
4. desulfatační kal čerstvý, bez tepelné úpravy
5. desulfatační kal, vysušený při teplotě 105°C
6. desulfatační kal, upravený při teplotě 600°C

Těchto 6 vzorků kalu bylo testováno na surové důlní vodě lomu Jiří (odběr 9/2007).
Výsledky jsou uvedeny v následujících kapitolách.

9.1.2 Testování tepelně upraveného čistírenského a desulfatačního kalu

V první etapě byl testován desulfatační a čistírenský kal, upravený při teplotě 105°C.

Metodika:

- dávkování vzorku kalu do 500 ml surové důlní vody
- rychlé míchání tyčinkou (1 minuta)
- míchání po dobu 30 min při 250 ot.min⁻¹
- filtrace suspenze
- ve filtrátu bylo stanoveno pH, koncentrace síranových iontů, koncentrace hlinitých iontů a koncentrace rozpuštěných látek

Tabulka 35: Testování desulfatačního kalu (105°C) a čistírenského kalu (105°C) na surové důlní vodě lomu Jiří

POKUS	SUROVÁ DŮLNÍ VODA			UPRAVENÁ DŮLNÍ VODA				
	pH	c(SO ₄ ²⁻) [mg.l ⁻¹]	c(RL) [mg.l ⁻¹]	kal [g]	pH	c(SO ₄ ²⁻) [mg.l ⁻¹]	c(Al ³⁺) [mg.l ⁻¹]	c(RL) [mg.l ⁻¹]
Desulfatační kal								
1	2,8	1 117	2 260	0,10	3,60	892	6,0	2 335
2	2,8	1 117	2 260	0,20	4,53	1 117	3,0	2 452
3	2,8	1 117	2 260	0,30	4,94	1 087	1,0	2 475
4	2,8	1 117	2 260	0,40	5,46	933	0,0	2 507
5	2,8	1 117	2 260	0,50	6,50	1 120	0,2	2 060
6	2,8	1 117	2 260	0,60	6,96	1 236	22,5	2 712
7	2,8	1 117	2 260	1,00	9,21	1 150	20,0	3 025
8	2,8	1 117	2 260	4,00	9,84	1 785	20,0	4 328
9	2,8	1 117	2 260	5,00	10,20	1 826	15,0	4 389
Čistírenský kal								
1	2,8	1 117	2 260	0,10	3,45	1 015	12,0	2 438
2	2,8	1 117	2 260	0,20	4,25	990	12,0	2 374
3	2,8	1 117	2 260	0,30	4,67	890	6,0	2 428
4	2,8	1 117	2 260	0,40	5,47	966	1,5	2 396
5	2,8	1 117	2 260	0,50	6,16	1 018	0,5	2 446
6	2,8	1 117	2 260	1,00	8,48	1 160	30,0	2 456
7	2,8	1 117	2 260	2,00	9,62	1 230	35,0	2 915
8	2,8	1 117	2 260	3,00	9,82	1 365	20,0	3 125
9	2,8	1 117	2 260	4,00	9,93	1 311	25,0	3 516
10	2,8	1 117	2 260	5,00	10,04	1 558	30,0	3 784

Pozn.: c(SO₄²⁻) – koncentrace síranových anionů, c(RL) – koncentrace rozpuštěných látek, kal – dávka kalu, c(Al³⁺) – koncentrace hlinitých iontů

Ze získaných výsledků vyplývá, že použití desulfatačního a čistírenského kalu (upraveného při teplotě 105°C) nemá žádný pozitivní účinek na proces desulfatace.

Naopak dochází k uvolnění síranových iontů do roztoku a s tím i ke zvýšení koncentrace rozpuštěných látek.

Dále byl testován desulfatační a čistírenský kal, upravený při teplotě 600 °C. Postup byl obdobný jako u předešlých experimentů. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 36.

Tabulka 36: Testování desulfatačního kalu (600°C) a čistírenského kalu (600°C) na surové důlní vodě lomu Jiří

POKUS	SUROVÁ DŮLNÍ VODA			UPRAVENÁ DŮLNÍ VODA				
	pH	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	$c(\text{RL})$ [mg.l ⁻¹]	kal [g]	pH	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	$c(\text{Al}^{3+})$ [mg.l ⁻¹]	$c(\text{RL})$ [mg.l ⁻¹]
Desulfatační kal								
1	2,8	1 117	2 260	0,10	2,99	931	30,00	2 400
2	2,8	1 117	2 260	0,20	3,44	1 058	13,50	2 358
3	2,8	1 117	2 260	0,30	4,21	1 035	15,00	2 368
4	2,8	1 117	2 260	0,40	4,45	1 054	3,00	2 432
5	2,8	1 117	2 260	0,50	4,77	1 060	7,50	2 454
6	2,8	1 117	2 260	1,00	7,85	1 264	5,25	2 604
Čistírenský kal								
1	2,8	1 117	2 260	0,10	3,25	1 124	15,00	2 420
2	2,8	1 117	2 260	0,20	3,86	1 168	7,00	2 452
3	2,8	1 117	2 260	0,30	4,79	1 189	3,00	2 310
4	2,8	1 117	2 260	0,40	5,12	1 126	10,0	2 535
5	2,8	1 117	2 260	0,50	4,68	1 298	5,00	2 528
6	2,8	1 117	2 260	1,00	9,02	1 352	10,00	2 702

Pozn.: $c(\text{SO}_4^{2-})$ – koncentrace síranových anionů, $c(\text{RL})$ – koncentrace rozpuštěných látek, **kal** - dávka kalu, $c(\text{Al}^{3+})$ – koncentrace hlinitých iontů

Z provedených testů vyplývá, že ani desulfatační a ani čistírenský kal, upravený při teplotě 600°C, nemá pozitivní účinek na odstranění síranových iontů z důlní vody. Zvýšila se jak koncentrace síranových iontů, tak koncentrace rozpuštěných látek.

9.1.3 Testování čerstvého čistírenského a desulfatačního kalu

Pro další testy byl použit čerstvý čistírenský kal a čerstvý desulfatační kal. Hmotnost čerstvého čistírenského kalu připraveného z 500 ml důlní vody se pohybuje kolem 42 g s obsahem sušiny 7,14 %. Hmotnost čerstvého desulfatačního kalu připraveného z 500 ml důlní vody se pohybuje kolem 33 g s obsahem sušiny 9,20 %.

Postup experimentů byl shodný s předešlými testy (viz Metodika, kapitola 10.2). Výsledky jsou shrnuty v následující tabulce.

Tabulka 37: Testování čerstvého desulfatačního a čerstvého čistírenského kalu na surové důlní vodě lomu Jiří

POKUS	SUROVÁ DŮLNÍ VODA			UPRAVENÁ DŮLNÍ VODA				
	pH	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	$c(\text{RL})$ [mg.l ⁻¹]	kal [g sušiny]	pH	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	$c(\text{Al}^{3+})$ [mg.l ⁻¹]	$c(\text{RL})$ [mg.l ⁻¹]
Desulfatační kal								
1	2,8	1 117	2 260	0,27	4,89	1 150	7,5	2 356
2	2,8	1 117	2 260	0,65	9,01	1 170	11,5	2 674
3	2,8	1 117	2 260	1,63	9,37	928	15,0	2 834
4	2,8	1 117	2 260	2,34	9,45	945	10,0	2 680
5	2,8	1 117	2 260	3,60	9,47	920	15,0	2 548
6	2,8	1 117	2 260	5,15	9,57	890	0,0	2 670
Čistírenský kal								
1	2,8	1 117	2 260	0,18	4,09	901	1,5	2 340
2	2,8	1 117	2 260	0,58	9,24	1 087	15,0	2 492
3	2,8	1 117	2 260	0,86	9,47	818	15,0	2 462
4	2,8	1 117	2 260	1,03	9,67	673	20,0	2 260
5	2,8	1 117	2 260	2,13	9,97	650	10,0	2 174
6	2,8	1 117	2 260	3,50	10,70	620	15,0	2 114
7	2,8	1 117	2 260	4,35	11,01	470	15,0	1 624
8	2,8	1 117	2 260	5,65	11,09	382	22,5	1 580

Pozn.: $c(\text{SO}_4^{2-})$ – koncentrace síranových anionů, $c(\text{RL})$ – koncentrace rozpuštěných látek, **kal** - dávka kalu, $c(\text{Al}^{3+})$ – koncentrace hlinitých iontů

Na základě zjištěných výsledků lze konstatovat, že čerstvě připravený desulfatační a čistírenský kal má pozitivní účinek na odstranění síranů z důlní vody. V případě čerstvého desulfatačního kalu došlo k poklesu koncentrace síranů z 1 117 mg.l⁻¹ na 890 mg.l⁻¹ (účinnost desulfatace 20,32 %). Při použití čerstvého čistírenského kalu se koncentrace iontů SO_4^{2-} v upravené důlní vodě snížila z 1 117 mg.l⁻¹ na 382 mg.l⁻¹ (účinnost desulfatace 65,8 %).

Z naměřených hodnot pH je zřejmé, že ani v jednom případě nebyla dodržena optimální hodnota pH pro desulfataci (což je 12,5±0,1). Proto byla v dalším kroku testována desulfatace důlních vod s použitím čerstvého desulfatačního a čerstvého čistírenského kalu také se současnou alkalizací.

9.1.4 Testování čerstvého čistírenského a desulfatačního kalu se současnou alkalizací

Metodika:

- dávkování vzorku desulfatačního kalu do 500 ml surové důlní vody
- rychlé míchání tyčinkou (1 minuta)
- míchání po dobu 10 min při 250 ot.min⁻¹
- dávkování Ca(OH)₂
- míchání po dobu 20 min při 250 ot.min⁻¹
- filtrace suspenze
- ve filtrátu bylo stanoveno pH a koncentrace síranových iontů

V následující tabulce jsou shrnuty výsledky dosažené při použití čerstvého čistírenského kalu v surové důlní vodě s úpravou pH. Pro srovnání jsou v tabulce uvedeny výsledky i při dávkování čerstvého desulfatačního kalu bez úprav pH.

Tabulka 38: Testování čerstvého čistírenského kalu v surové důlní vodě lomu Jiří s případnou úpravou pH

POKUS	SUROVÁ DŮLNÍ VODA		UPRAVENÁ DŮLNÍ VODA				
	pH	c(SO ₄ ²⁻) [mg.l ⁻¹]	kal [g sušiny]	mCa (OH) ₂ [g]	pH	c(SO ₄ ²⁻) [mg.l ⁻¹]	η [%]
1	2,8	1 117	2,14	-	10,92	623	44,23
2	2,8	1 117	2,29	-	11,00	613	45,12
3	2,8	1 117	2,45	-	11,47	612	45,21
4	2,8	1 117	3,94	-	12,38	540	51,66
5	2,8	1 117	4,38	-	12,42	503	54,97
6	2,8	1 117	4,99	-	12,46	463	58,55
1	2,8	1 117	2,57	1	12,08	603	46,02
2	2,8	1 117	2,67	1	12,34	562	49,69
3	2,8	1 117	2,75	1	12,44	555	50,31
4	2,8	1 117	3,72	0,15	12,15	475	57,48
5	2,8	1 117	3,72	0,28	12,40	400	64,19
6	2,8	1 117	3,72	0,35	12,50	289	74,13

Pozn.: c(SO₄²⁻) – koncentrace síranových anionů, kal - dávka kalu, mCa(OH)₂ – dávka hydroxidu vápenatého, η – účinnost separace síranových anionů

Z výsledků vyplývá, že při dodržení podmínek pH (12,5±0,1) pro desulfatační proces lze dosáhnout vyšší účinnosti, než při samotném dávkování čerstvého kalu.

V tomto případě bylo dosaženo nejvyšší účinnosti 58,55 % při dávce cca 5 g sušiny kalu na 500 ml surové důlní vody bez úpravy pH.

S úpravou pH bylo dosaženo účinnosti 74,13 % při dávce 3,72 g sušiny kalu na 500 ml surové důlní vody. Bylo dosaženo koncentrace 289 mg.l⁻¹ v upravené vodě, což je pod hodnotou 300 mg.l⁻¹ (maximální koncentrace síranových iontů pro povrchové vody).

Výsledky dosažené při testování čerstvého desulfatačního kalu na surové důlní vodě se současnou úpravou pH jsou shrnuty v tabulce 39. Pro srovnání jsou zde opět uvedeny výsledky dosažené při dávkování samotného čerstvého desulfatačního kalu bez úpravy pH.

Tabulka 39: Testování čerstvého desulfatačního kalu v surové důlní vodě lomu Jiří s případnou úpravou pH

	SUROVÁ DŮLNÍ VODA		UPRAVENÁ DŮLNÍ VODA				
	pH	c(SO ₄ ²⁻) [mg.l ⁻¹]	kal [g sušiny]	Ca (OH) ₂ [g]	pH	c(SO ₄ ²⁻) [mg.l ⁻¹]	η [%]
1	2,8	1 117	2,24	-	9,88	1 059	5,19
2	2,8	1 117	2,32	-	9,90	985	11,82
3	2,8	1 117	2,63	-	10,03	946	15,31
4	2,8	1 117	4,87	-	10,53	986	11,73
5	2,8	1 117	4,95	-	10,78	922	17,46
6	2,8	1 117	5,06	-	10,93	857	23,28
1	2,8	1 117	3,54	1,0	12,49	872	21,93
2	2,8	1 117	3,69	1,0	12,34	843	24,53
3	2,8	1 117	3,89	1,0	12,68	782	29,99
4	2,8	1 117	4,28	0,6	12,29	615	44,94
5	2,8	1 117	4,58	1,2	12,66	477	57,30

Pozn.: c(SO₄²⁻) – koncentrace síranových anionů, kal - dávka kalu, mCa(OH)₂ – dávka hydroxidu vápenatého, η – účinnost separace síranových anionů

Z výsledků vyplývá, že při dodržení podmínek pH(12,5±0,1) pro desulfatační proces lze dosáhnout vyšší účinnosti, než při samotném dávkování čerstvého kalu.

Nejvyšší účinnosti (23,28 %) při samotném dávkování čerstvého desulfatačního kalu bylo dosaženo při dávce cca 5g sušiny kalu na 500 ml surové důlní vody. S úpravou pH byla dosažena nejvyšší účinnost (57,30 %) při dávce cca 5 g sušiny kalu na 500 ml.

9.2 Regenerace čistírenského kalu jako donoru hlinitých iontů, loužením v 10% H_2SO_4

Další oblastí experimentů bylo ověření možnosti získání hlinitých iontů z čistírenského kalu a jejich zpětné použití v procesu desulfatace. Pro tyto testy byl použit čerstvý čistírenský kal, připravený dle metody IEI HGF, z důlní vody lomu Jiří, odebrané 9/2007. Surová důlní voda obsahovala $1\,117\text{ mg.l}^{-1}\text{ SO}_4^{2-}$ při pH 2,8.

Metodika [33]:

1. Příprava čistírenského kalu:
 - dávkování $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do 0,5 litru důlní vody k dosažení $\text{pH}=12,5(\pm 0,1)$
 - míchání po dobu 15 minut při 250 ot.min^{-1}
 - dávkování NaAlO_2
 - míchání po dobu 30 minut při 250 ot.min^{-1}
 - filtrace suspenze (čistírenský kal)
 - stanovení pH a koncentrace síranů ve FILTRÁTU 1
2. Uvolnění hlinitých iontů do roztoku
 - čistírenský kal rozvolněna v malém množství destilované vody
 - dávkování 10% H_2SO_4 za intenzivního míchání při 250 ot.min^{-1} po dobu 15 minut
 - filtrace suspenze
 - stanovení pH, koncentrace síranových iontů a koncentrace hlinitých iontů ve FILTRÁTU 2
3. Srážení uvolněných hlinitých iontů ve FILTRÁTU 2
 - dávkování 30% NaOH do FILTRÁTU 2
 - filtrace vzniklé sraženiny $\text{Al}(\text{OH})_3$
 - stanovení pH, koncentrace síranových iontů a koncentrace hlinitých iontů ve FILTRÁTU 3
4. Rozpouštění sraženiny $\text{Al}(\text{OH})_3$
 - dávkování 30% NaOH do selektivního rozpouštění $\text{Al}(\text{OH})_3$

5. Použití čerstvě připraveného roztoku hlinitanu sodného pro srážecí reakce síranů

- dávkování $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do 0,5 litru důlní vody k dosažení $\text{pH}=12,5\pm0,1$
- míchání po dobu 15 minut při 250 ot.min^{-1}
- dávkování regenerovaného hlinitanu sodného
- míchání po dobu 30 minut při 250 ot.min^{-1}
- filtrace suspenze
- stanovení pH a koncentrace síranů ve filtrátu

V následujících kapitolách jsou popsány výsledky jednotlivých kroků regenerace desulfatačního kalu.

9.2.1 Příprava čistírenského kalu

Do procesu desulfatace bylo vneseno 160 mg hlinitých iontů na 0,5 litru surové důlní vody. Z analýzy FILTRÁTU 1 po desulfataci vyplývá, že vzniklý čistírenský kal obsahuje veškeré Al^{3+} ionty vnesené do procesu desulfatace (viz tabulka 40).

Tabulka 40: Analýza FILTRÁTU 1

POKUS	pH	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	$c(\text{Al}^{3+})$ [mg.l ⁻¹]
1	12,56	256	0,2
2	12,58	238	0
3	12,54	243	0
4	12,58	249	0,8
5	12,57	261	0
6	12,56	247	0,4

Pozn.: $c(\text{SO}_4^{2-})$ – koncentrace síranových anionů, $c(\text{Al}^{3+})$ – koncentrace hlinitých iontů

9.2.2 Uvolnění hlinitých iontů loužením čistírenského kalu v 10% H_2SO_4

Pro uvolnění hlinitých iontů do roztoku byla použita 10% H_2SO_4 . Dávky byly voleny tak, aby pH suspenze bylo na hranici selektivního uvolňování Al^{3+} iontů (tj. pod $\text{pH}=4$) [5]. Tuhý zbytek po loužení byl zfiltrován a ve FILTRÁTU 2 (cca 100 ml) bylo stanoveno pH, $c(\text{Al}^{3+})$ a $c(\text{SO}_4^{2-})$.

Tabulka 41: Výsledky analýzy FILTRÁTU 2 po loužení čistírenského kalu v 10% H₂SO₄

kal [g]	destilovaná voda [ml]	10% H ₂ SO ₄ [ml]	pH	c(Al ³⁺) [mg.l ⁻¹]	c(SO ₄ ²⁻) [mg.l ⁻¹]
32,27	93	7	3,60	1 600	9 550
33,21	93	7	3,66	1 600	10 070
29,54	93	7	3,67	1 600	9 528
32,43	92	8	3,21	1 600	9 126
27,02	92	8	3,32	1 600	9 989
28,17	92	8	3,24	1 600	10 000

Pozn.: kal – navážka vzorku kalu, 10% H₂SO₄ – dávka 10% kyseliny sírové, c(Al³⁺) – koncentrace hlinitých iontů, c(SO₄²⁻) – koncentrace síranových anionů,

Z tabulky 41 je zřejmé, že při loužení čistírenského kalu v 10% H₂SO₄ došlo k uvolnění veškerých iontů Al³⁺, vnesených do procesu desulfatace (tj. 160 mg Al³⁺ na 500 ml surové důlní vody).

Vzorky čistírenského kalu a jeho tuhý zbytek po loužení v 10% H₂SO₄ byly analyzovány metodou XRFS v laboratoři Centra nanotechnologií (viz příloha 3). Složení tuhého zbytku po loužení čerstvého čistírenského kalu odpovídá hydrátu síranu vápenatého, což se potvrdilo analýzou tohoto vzorku metodou RTG-práškové difrakce (viz příloha 3).

9.2.3 Srážení uvolněných hlinitých iontů ve filtrátu 2

Hlinité ionty byly dále ve FILTRÁTU 2 sráženy 30% NaOH. Dávka hydroxidu sodného byla zvolena tak, aby pH suspenze bylo kolem 7. Sraženina byla zfiltrována a ve FILTRÁTU 3 (100 ml) byla stanovena zbytková koncentrace Al³⁺ a SO₄²⁻. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 42.

Tabulka 42: Charakteristika FILTRÁTU 3 (100 ml) po vysrážení Al³⁺ iontů z roztoku 30% NaOH

vzorek	30% NaOH [ml]	pH	c(Al ³⁺) [mg.l ⁻¹]	c(SO ₄ ²⁻) [mg.l ⁻¹]
1	1	6,82	0	9 450
2	1	6,47	0	10 000
3	1	6,42	0	9 516
4	1	7,05	0	9 115
5	1	6,32	0	9 962
6	1	6,55	0	9 978

Pozn.: 30% NaOH – dávka 30% hydroxidu sodného, c(Al³⁺) – koncentrace hlinitých iontů, c(SO₄²⁻) – koncentrace síranových anionů,

Z roztoku (obsahujícího 100 % hlinitých iontů vnesených do procesu desulfatace) bylo vysráženo 100 % Al³⁺ iontů. Sraženina (obsahující Al³⁺ ionty) byla dále rozpouštěna minimálně potřebným přídatkem 30% NaOH. Vzniklý koncentrovaný roztok hlinitanu

sodného byl pak odměrně dávkován do procesu desulfatace důlní vody (dle metodiky popsané výše, bod 5.)

Výsledky desulfatace s použitím regenerovaného hlinitanu sodného jsou uvedeny v tabulce 43.

Tabulka 43: Desulfatace s použitím regenerovaného hlinitanu sodného

pH	$c(\text{SO}_4^{2-})$ [mg.l ⁻¹]	η [%]
12,58	344	69,20
12,53	328	70,64
12,49	287	74,30
12,59	304	72,78
12,55	388	65,26
12,58	402	64,01

Pozn.: $c(\text{SO}_4^{2-})$ – koncentrace síranových anionů, η – účinnost separace síranových anionů

Z výsledků experimentů vyplývá, že regenerovaný hlinitan sodný má desulfatační účinek a může nahradit srážecí činidlo NaAlO_2 .

9.3 Možnost využití desulfatačního kalu při odstranění kovů z vod

Z hlediska jiného využití desulfatačního kalu byla testována také možnost jeho použití při odstranění iontů kovů z vod. K testům byly použity modelové roztoky obsahující Fe, Cu a Cd o vstupní koncentraci přibližně 1 g.l^{-1} .

Modelové roztoky byly připraveny z: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ a $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

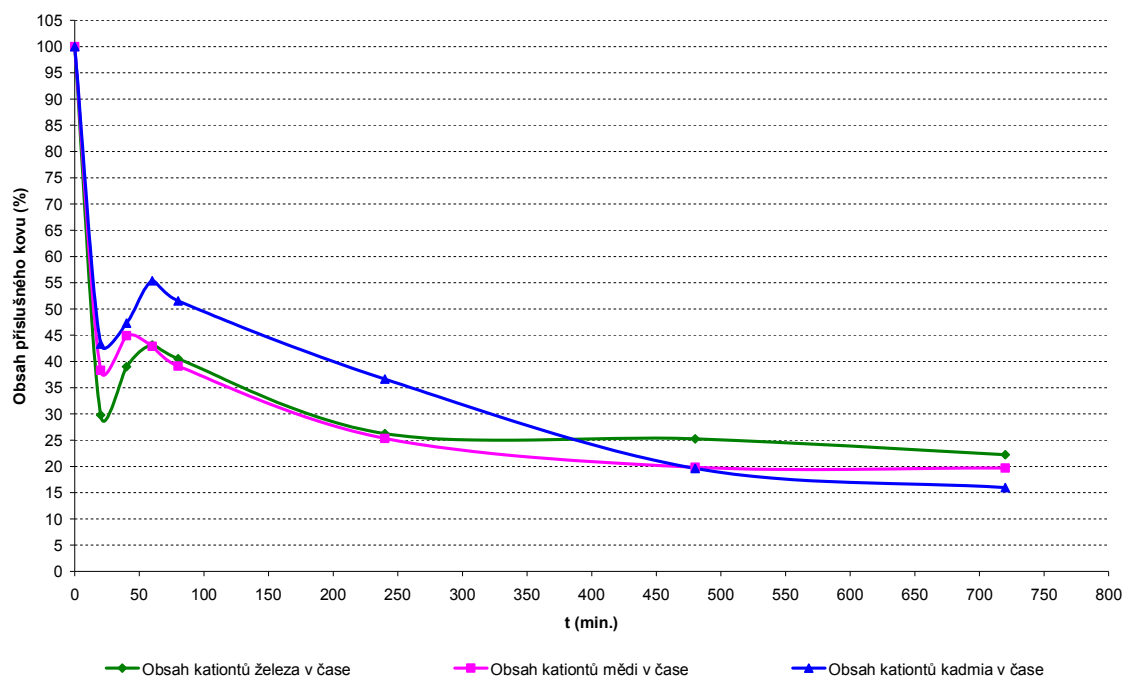
Pro testy byl použit desulfatační kal připravený z důlní vody lomu Jiří (odběr 3/2007).

Metodika:

1. Příprava desulfatačního kalu
 - dávkování $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do důlní vody k dosažení $\text{pH}=12,5 \pm 0,1$
 - míchání po dobu 15 minut při 250 ot.min^{-1}
 - filtrace suspenze (alkalizační kal)
 - dávkování NaAlO_2
 - míchání po dobu 30 minut při 250 ot.min^{-1}
 - filtrace suspenze (desulfatační kal)
 - úprava desulfatačního kalu (sušení při 105°C , zrnitost pod $0,25 \text{ mm}$)
2. Testování desulfatačního kalu na modelových roztocích Fe, Cu a Cd
 - navážka $0,2 \text{ g}$ desulfatačního kalu k 50 ml modelového roztoku
 - míchání suspenze při 150 ot.min^{-1}
 - odběr vzorku v předem stanovených časových intervalech (20, 40, 60, 80, 240, 480 a 720 minut)
 - stanovení příslušného kovu a hodnoty pH

Na konci měření byly ve vzorcích modelových vod stanoveny také koncentrace síranových iontů, pro vyloučení jejich vyluhovatelnosti.

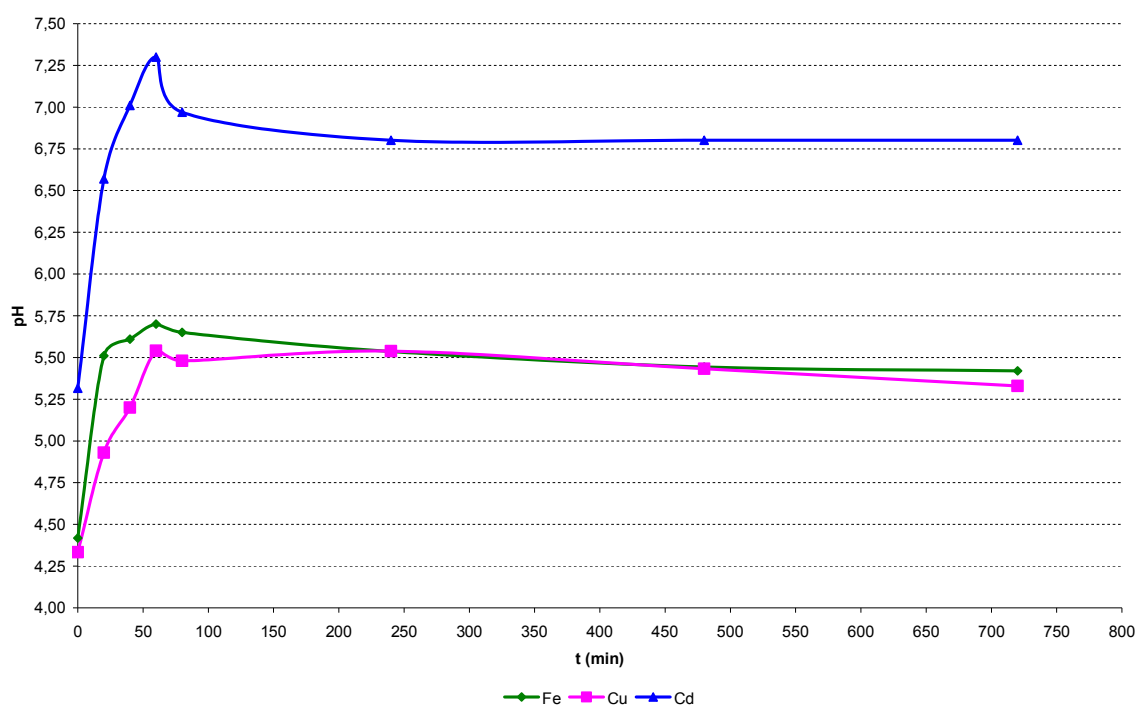
Závislost úbytku jednotlivých kovů na čase je znázorněna na obrázku 8.



Obrázek 8: Změna obsahů sledovaných kovů v modelových roztocích po nadávkování desulfatačního kalu

Z modelového roztoku kadmia byl po 12 hodinách míchání jeho úbytek 84,00 %, z modelového roztoku železa bylo odstraněno 77,78 % a z modelového roztoku mědi 79,97 %.

Na následujícím obrázku je znázorněna změna pH modelových po nadávkování desulfatačního kalu do modelových vod.



Obrázek 9: Změna pH modelových roztoků kovů po nadávkování desulfatačního kalu

V modelových roztocích byly po uplynutí kontaktní doby 12 hodin naměřeny tyto koncentrace iontů SO_4^{2-} :

- do 50 ml modelového roztoku Fe se při dávce 0,2 g desulfatačního kalu uvolnilo 502 mg iontů SO_4^{2-}
- do 50 ml modelového roztoku Cu se při dávce 0,2 g desulfatačního kalu uvolnilo 451 mg iontů SO_4^{2-}
- do 50 ml modelového roztoku Cd se při dávce 0,2 g desulfatačního kalu uvolnilo 552 mg iontů SO_4^{2-}

Z těchto zjištěných výsledků vyplývá, že dochází k odstranění kovů z modelových vod. Na druhé straně dochází k vyloužení síranových iontů do těchto vod, což je pro daný účel využití nežádoucí.

9.4 Dílčí závěr: Řešení kalové koncovky desulfatační technologie IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava

Pro posouzení možnosti využití kalu, vznikajícího při procesu desulfatace důlních vod dle metodiky IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava byly testovány tyto směry:

- možnost využití kalu zpět v procesu desulfatace důlních vod
- možnost využití kalu pro odstranění kovů z vod

Ze zjištěných výsledků lze konstatovat

Použití tepelně upravených vzorků kalů na surové důlní vodě lomu Jiří nemá pozitivní účinek na odstranění iontů SO_4^{2-} z upravované důlní vody. Naopak dochází k jejich uvolnění.

Pozitivní výsledky byly dosaženy při použití čerstvého desulfatačního a čerstvého čistírenského kalu na surové důlní vodě lomu Jiří. Testy prokázaly, že čerstvý desulfatační a čerstvý čistírenský kal lze použít zpět v procesu desulfatace, bez jakékoliv jejich předešlé úpravy.

Dále se prokázala možnost zpětného získání hlinitých iontů z čerstvého čistírenského kalu. Tyto ionty lze pak úspěšně použít (ve formě regenerovaného hlinitanu sodného) v procesu desulfatace.

Z testování možnosti použití desulfatačního kalu pro odstranění kovů z modelových vod vyplynulo, že sice dochází k odstranění kovů z těchto modelových vod, ale zároveň dochází k uvolňování iontů SO_4^{2-} , což je pro daný účel využití nežádoucí.

Závěr

Hlavním cílem předložené disertační práce byl ideový návrh úpravy důlní vody lomu Jiří, společnosti Sokolovská uhelná, právní nástupce, a.s. včetně řešení kalové koncovky.

Plnění hlavního cíle bylo rozděleno do následujících dílčích cílů.

Ověření desulfatačního účinku vysoké alkalizace pomocí $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Desulfatace důlní vody lomu Jiří alkalizací se potvrdila jako neúčinná. U jednotlivých vzorků důlních vod lomu Jiří bylo dosaženo nejvyšší účinnosti kolem 14 až 18 % (při pH $12,5 \pm 0,1$).

Ověření desulfatace důlních vod metodou IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava

Při testování desulfatace dle metodiky IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava bylo dosaženo vysoké účinnosti (cca 99%). Pro tuto metodu byly dále stanoveny optimální dávky srážecích činidel ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ a NaAlO_2), potřebné pro dosažení koncentrace síranových iontů v upravené důlní vodě pod 300 mg.l^{-1} . Dále byly stanoveny dávky srážecích činidel potřebné k dosažení co nejvyšší účinnosti desulfatace.

Optimální dávky se pohybují v rozmezí 1,8 až 3,2 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 0,6 až 0,7 g NaAlO_2 na 1 litr surové důlní vody, v závislosti na jejím složení. **Dávky** srážecích činidel **pro dosažení co nejvyšší účinnosti** (téměř 100%) se pohybují v rozmezí 1,8 až 3,2 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 0,9 až 1,3 g NaAlO_2 na 1 litr surové důlní vody, v závislosti na jejím složení.

Testy desulfatace důlních vod s použitím jiných forem hlinitých iontů pro srážecí reakce síranů

Testována byla desulfatace důlních vod lomu Jiří s použitím hlinitých iontů ve formě polyaluminiumchloridu (PAX-18) a ve formě síranu hlinitého. Cílem bylo stanovit dávky činidel potřebných pro dosažení koncentrace iontů SO_4^{2-} v upravené důlní vodě pod 300 mg.l^{-1} .

Pozitivních výsledků bylo dosaženo u vzorku důlní vody lomu Jiří s obsahem síranových iontů 1226 mg.l^{-1} a pH 7,15. Pro tuto vodu byla stanovena optimální dávka, pro dosažení koncentrace SO_4^{2-} v upravené důlní vodě pod 300 mg.l^{-1} , 1 ml PAX-18 a 4,5 ml 20% suspenze $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na 500 ml důlní vody. Při tomto množství PAX-18 se do upravené důlní vody uvolní cca 280 mg.l^{-1} iontů Cl^- , což je těsně u povoleného limitu Cl^- pro povrchové vody (dle Nařízení vlády ČR 229/2007 Sb. je přípustná koncentrace chloridů pro povrchové vody stanovena na 250 mg.l^{-1}). Vyšší dávky PAX-18 by představovaly vyšší zatížení upravené důlní vody lomu Jiří chloridy. Při testování desulfatace s použitím síranu hlinitého nebylo dosaženo uspokojivých výsledků.

Návrh řešení kalové koncovky desulfatační technologie IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava

Regenerace vzniklého kalu pro vlastní srážecí reakci síranů

Další část experimentů byla zaměřena na řešení kalové koncovky desulfatační technologie IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava. Kal vznikající touto technologií obsahuje ve své struktuře hlinité ionty, cenné pro proces srážení síranů. Proto byly další experimenty zaměřeny na možnost využití kalu z procesu desulfatace zpět pro prvotní srážení síranů.

Kal byl testován dvěma směry. Prvním bylo testování desulfatačního účinku surového a tepelně upraveného čistírenského a desulfatačního kalu v surové důlní vodě. Druhou oblastí bylo získání hlinitých iontů loužením čistírenského kalu v 10% H_2SO_4 a jejich zpětné využití v procesu desulfatace.

Testování desulfatačního účinku surového a tepelně upraveného kalu v surové důlní vodě

Tepelně upravený desulfatační a čistírenský kal (tepelná úprava 105°C a 600°C) nemá na snížení koncentrace síranových iontů v důlní vodě žádný vliv. Naopak dochází ke zvýšení koncentrace síranových iontů a s tím i ke zvýšení rozpuštěných látek.

Pozitivní účinek na proces desulfatace byl dosažen při testování čerstvého desulfatačního a čistírenského kalu v surové důlní vodě. Došlo k poklesu koncentrace síranových iontů a s tím i k poklesu koncentrace rozpuštěných látek v důlní vodě.

Získání hlinitých iontů a jejich zpětné použití v surové důlní vodě

Loužením čerstvého čistírenského kalu v 10% H_2SO_4 lze získat 100% hlinitých iontů, vnesených do procesu desulfatace. Tyto hlinité ionty lze pak úspěšně ve formě regenerovaného hlinitanu sodného použít v procesu desulfatace.

Možnost využití desulfatačního kalu při odstranění kovů z vod

V závěru etapy výzkumu řešení kalové koncovky byla testována také možnost využití desulfatačního kalu při odstranění kovů z vod. Při použití desulfatačního kalu došlo sice k úspěšnému odstranění kovů z vod, na druhé straně došlo ke značnému uvolnění síranových iontů do roztoku.

Seznam tabulek

Tabulka 1: Přehled bakterií a archaebakterií oxidujících sulfidické minerály [9]	21
Tabulka 2: Minerály schopné spotřebovávat protony produkované během zvětrávání sulfidických rud [8].....	21
Tabulka 3: Přehled reakčních činidel využívaných pro neutralizaci AMD [13,14].....	32
Tabulka 4: Oxidanty [13]	34
Tabulka 5: Přírodní minerály ze skupiny ettringitu [19,20]	43
Tabulka 6: Přehled substitucí ve struktuře ettringitu [20,22]	45
Tabulka 7: Limity velikostí při substituci iontů ve struktuře ettringitu [20]	45
Tabulka 8: Charakteristika odebraných vzorků důlní vody lomu Jiří	53
Tabulka 9: Desulfatace důlní vody lomu Jiří (odběr 9/2006) s použitím $\text{Ca}(\text{OH})_2$	55
Tabulka 10: Desulfatace důlní vody lomu Jiří (odběr 3/2007) s použitím $\text{Ca}(\text{OH})_2$	55
Tabulka 11: Desulfatace důlní vody lomu Jiří (odběr 9/2007) s použitím $\text{Ca}(\text{OH})_2$	55
Tabulka 12: Desulfatace důlní vody lomu Jiří (odběr 4/2008) s použitím $\text{Ca}(\text{OH})_2$	56
Tabulka 13: Desulfatace důlní vody lomu Jiří (odběr 1/2009) s použitím $\text{Ca}(\text{OH})_2$	56
Tabulka 14: Desulfatace důlní vody lomu Jiří (odběr 9/2006) dle metody IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava	57
Tabulka 15: Desulfatace důlní vody lomu Jiří (odběr 3/2007) dle metody IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava	58
Tabulka 16: Desulfatace důlní vody lomu Jiří (odběr 9/2007) dle metody IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava	58
Tabulka 17: Desulfatace důlní vody lomu Jiří (odběr 4/2008) dle metody IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava	58
Tabulka 18: Desulfatace důlní vody lomu Jiří (odběr 1/2009) dle metody IEI-HGF, VŠB-TU Ostrava	59
Tabulka 19: Stanovení optimálních dávek srážecích činidel důlní vody lomu Jiří (odběr 9/2006) ..	59
Tabulka 20: Stanovení optimálních dávek srážecích činidel důlní vody lomu Jiří (odběr 3/2007) ..	59
Tabulka 21: Stanovení optimálních dávek srážecích činidel důlní vody lomu Jiří (odběr 9/2007) ..	60
Tabulka 22: Stanovení optimálních dávek srážecích činidel důlní vody lomu Jiří (odběr 4/2008) ..	60
Tabulka 23: Stanovení optimálních dávek srážecích činidel důlní vody lomu Jiří (odběr 1/2009) ..	60
Tabulka 24: Důlní voda lomu Jiří (odběr 9/2006)	61
Tabulka 25: Důlní voda lomu Jiří (odběr 3/2007)	61
Tabulka 26: Důlní voda lomu Jiří (odběr 9/2007)	61
Tabulka 27: Důlní voda lomu Jiří (odběr 4/2008)	62
Tabulka 28: Důlní voda lomu Jiří (odběr 1/2009)	62
Tabulka 29: Desulfatace důlní vody lomu Jiří (odběr 1/2009) s použitím PAX-18	63
Tabulka 30: Ověření optimální dávky PAX-18	64
Tabulka 31: desulfatace důlní vody lomu Jiří (odběr 1/2009).....	64
Tabulka 32: Desulfatace důlní vody Jiří (odběr 1/2009) s 50% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dle metodiky 1	65
Tabulka 33: Desulfatace důlní vody Jiří (odběr 1/2009) s 50% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dle metodiky 2	66
Tabulka 34: Složení desulfatačního a čistírenského kalu, stanovené metodou XRFS	70
Tabulka 35: Testování desulfatačního kalu (105°C) a čistírenského kalu (105°C) na surové důlní vodě lomu Jiří	71

Tabulka 36: Testování desulfatačního kalu (600°C) a čistírenského kalu (600°C) na surové důlní vodě lomu Jiří	72
Tabulka 37: Testování čerstvého desulfatačního a čerstvého čistírenského kalu na surové důlní vodě lomu Jiří	73
Tabulka 38: Testování čerstvého čistírenského kalu v surové důlní vodě lomu Jiří s případnou úpravou pH	74
Tabulka 39: Testování čerstvého desulfatačního kalu v surové důlní vodě lomu Jiří s případnou úpravou pH	75
Tabulka 40: Analýza FILTRÁTU 1	77
Tabulka 41: Výsledky analýzy FILTRÁTU 2 po loužení čistírenského kalu v 10% H ₂ SO ₄	78
Tabulka 42: Charakteristika FILTRÁTU 3 (100 ml) po vysrážení Al ³⁺ iontů z roztoku 30% NaOH	78
Tabulka 43: Desulfatace s použitím regenerovaného hlinitanu sodného	79

Seznam obrázků

Obrázek 1: Schematické znázornění důlní činnosti znázorňující zdroje kontaminace a transportní cesty [2]	14
Obrázek 2: <i>T. ferrooxidans</i> v biodegradaci významných sulfidových minerálů [9]	20
Obrázek 3: Nelogaritmický distribuční diagram monomerních hydroxohlinitanů při T=25°C a I=0, δ-distribuční koeficient; 1-Al ³⁺ ; 2-AlOH ²⁺ ; 3-Al(OH) ₂ ⁺ ; 4-Al(OH) ₃ (aq); 5-Al(OH) ₄ ⁻ [5]	26
Obrázek 4: Příklad struktury polynukleárního hydroxokomplexu [Al ₆ (OH) ₁₂ (H ₂ O) ₁₂] ⁶⁺ [5]	27
Obrázek 5: Digramy rozpustnosti hydratovaného oxidu hlinitého, T=25°C, I=0; 1-čerstvě srážený amorfni Al(OH) ₃ ; 2-γ-Al(OH) ₃ (gibbsit); c-látková koncentrace (mol.l ⁻¹) [5]	29
Obrázek 6: Pasivní technologie úpravy AMD [13]	31
Obrázek 7: Struktura ettringitu: neoznačené kruhy představují molekuly H ₂ O [19,23]	44
Obrázek 8: Změna obsahů sledovaných kovů v modelových roztocích po nadávkování desulfatačního kalu	81
Obrázek 9: Změna pH modelových roztoků kovů po nadávkování desulfatačního kalu	81

Seznam příloh

Příloha č. 1:	Použité přístroje
Příloha č. 2:	Složení srážecího činidla hlinitanu sodného
Příloha č. 3:	Složení čistírenského kalu a tuhého zbytku po jeho loužení v 10% H ₂ SO ₄

Literatura

- [1] Zákon č.44/1988 Sb., o ochraně a využití nerostného bohatství (horní zákon).
- [2] YOUNGER, P.L.; BANWART, S.A.; HEDIN, R.S. *Mine Water: Hydrology, Pollution, Remediation* [online]. Kulwer Academic Publishers, 2002 [cit. 2009-04-25].
Dostupný z www:
<<http://www.google.com/books?lr=&hl=cs&q=Mine+Water%3A+Hydrology%2C+Pollution%2C+Remediation+%2B+ISBN&btnG=Vyhled%C3%A1vat+knihy>>. 1-4020-0137-1.
- [3] HRSTKA, T., et al. *Úvod do mineralogie* [online]. 2006 [cit. 2009-04-11]. Available from www: <<http://skripta.dictor.net/index1.php>>.
- [4] SLOVÁK, J. Přírodní remediační procesy a jejich role při zahlazování následků hornické činnosti, 42.ročník symbióza Hornická přibram ve vědě a technice, 14.-16.10.2003 Příbram.
Dostupný z www:
<<http://slon.diamo.cz/hpvt/2003/>>.
- [5] PITTER, P. *Hydrochemie*. 3rd ed. Praha : VŠCHT Praha, 1999. 568 p. ISBN 80-7080-640-1.
- [6] LANGMUIR, D. *Aqueous environmental geochemistry*. Upper Saddle River : Prentice Hall, 1997. 645 p. ISBN 0-02-367421-1.
- [7] GRAY, N.F. *Water technology: an introduction for environmental scientists and engineers*. 2nd ed. Oxford : Butterworth-Heinemann, 645 p. ISBN 0-7506-6633-1.
- [8] WOLKERSDORFER, D.; INTERNATIONAL MINE WATER ASSOCIATION *Water Management at Abandoned Flooded Underground Mines: Fundamentals, Tracer Tests, Modelling, Water Treatment*. Springer, 2008. ISBN 3540773304.
- [9] ANTOŠOVÁ, I. Bakteriální aktivita v kyselých důlních vodách, Bakalářská práce. Bno: Masarykova univerzita v Brně, 2006. 48 p.
- [10] PITTER, P., et al. *Základy hydrochemie, technologie vody a hydrobiologie*. 2nd ed. Praha : ČVUT, 1981.
- [11] MALÝ, J.; HLAVÍNEK, P. *Čištění průmyslových odpadních vod*. 1st ed. Brno : NOEL 2000, 1996. 255 p. ISBN 80-86020-05-3.
- [12] PALIČKA, T. Využití odpadních produktů ze stavebnictví k čištění vod, Diplomová práce. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2008. 56 p.
- [13] SKOUSEN, et al. *Handboor of Technologies for Avoidance and Remediation of Acid Mine Drainage* [online]. West Virginia : The National Mine Land Reclamation Center, 1998 [cit. 2009-04-25].
Dostupný z www:
<http://wwwri.nrcce.wvu.edu/programs/adti/pdf/adti_handbook_ackintro.pdf>.
- [14] BÁLINTOVÁ, M.; KOMÁROVÁ, A. : Separačné procesy využívané pre úpravu kyselých banských vôd. In FEČKO, P.; ČÁBLÍK, V. (eds.). Recyklace odpadů XI-I. Košice, 6. - 7.12.2007. Ostrava : VŠB-TU Ostrava, 2007, p. 127-132. ISBN 978-80-248-1579-8.

- [15] VIDLÁŘ, J., SCHEJBAL, C.: Důlní vody s nadlimitním obsahem síranů a možnosti jejich čištění, Sb. věd prací VŠB-TU Ostrava, ročník XLV, č.3, 1999, p.1-14.
- [16] STRNADOVÁ, N., DOUBEK, O., RACLAVSKÝ, J. *Odstraňování síranů z průmyslových vod* [online]. 2003 [cit. 2009-04-04]. Dostupný z [www: <www.umad.de/infos/iuappa/pdf/B_38.pdf>](http://www.umad.de/infos/iuappa/pdf/B_38.pdf).
- [17] VIDLÁŘ, J., FEČKO, P., SCHEJBALOVÁ, M. aj.: Studium chemických rovnováh a možnosti separace železa a síranů z důlních vod hnědouhelných lomů. Závěr. zpráva projektu GA ČR č. 105/96/0752, HGF VŠB-TU Ostrava, 1999.
- [18] Studium desulfatace důlních vod hnědouhelných lomů MUS, a. s. Most. Výzkumná zpráva IEI HGF, Ostrava 1994.
- [19] KLEMM, W.A.; PORTLAND CEMENT ASSOCIATION *Ettringite and Oxyanion-Substituted Ettringites, Their Characterization and Applications in the Fixation of Heavy Metals: a Synthesis of the Literature* [online]. Portland Cement Association, [cit. 2009-04-11]. Dostupný z [www: <http://www.cement.org/bookstore/profile.asp?store=&id=609>](http://www.cement.org/bookstore/profile.asp?store=&id=609). 978-0893121921.
- [20] FRANK, V. Příprava a technologické vlastnosti materiálů na bázi sulfoaluminát hydrátů, Brno 2004.
- [21] ANTHONY, J.W., et al. Handbook of Mineralogy [online]. Mineral Data Publishing , [cit. 25/04/09] Dostupný z [www: <http://www.handbookofmineralogy.org/>](http://www.handbookofmineralogy.org/).
- [22] PAZDERNÍK, P. *Výzkum možnosti využití ettringitového kalu z desulfatace důlních vod ve stavebních hmotách*. Disertační práce, Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2003. 158 p.
- [23] KARFÍKOVÁ, M.; HAVLICA, J. Imobilizace odpadních iontů ve struktuře ettringitu. *Materials structure in Chemistry, Biology, Physics and Technology* [online]. 1999, 1, 47-48 [cit. 2009-05-04]. Dostupný z [www: <http://www.xray.cz/ms/bul99-1/havlica.pdf>](http://www.xray.cz/ms/bul99-1/havlica.pdf).
- [24] BROOKS, S.A., SHARP, J.H.: *Ettringite-based cements, calcium aluminate cements*, London 1990, Eds. R. I. Mangabhai, F. N. Spon., U.K., 1990, p. 1-335. ISBN 0419 15200 8.
- [25] Beale, J., Viles, R.F., Cement compositions. 1984: Great Britain, Patent number: GB 2123808.
- [26] Kellet, W.H., Mills, P.S., Composition for stowing cavities. 1981: Great Britain, Patent number: GB 2058037.
- [27] Kellet, W.H., Mills, P.S., Quick setting cements. 1980: Great Britain, Patent number: GB 2033367.
- [28] BS 4248:1974. Specification for supersulphated cement.
- [29] ALBINO, V., et al. Potential application of ettringite generating systems for hazardous waste stabilization. *Journal of hazardous materials*, 1996, 51 (1-3), 241-252. ISSN 0304-3894.
- [30] GOUGAR, M.L.D.; SCHEETZ, B.E.; ROY, D.M. Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization: A review. *Waste Management*, 1996, 16 (4), 295-303. ISSN 0263-8126.

- [31] ČSN 75 7221 „Klasifikace jakosti povrchových vod“.
- [32] Nařízením vlády č. 229/2007 Sb., kterým se mění nařízení vlády č. 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech.
- [33] HEVIÁNKOVÁ, S. *Regenerace ettringitového kalu jako donoru hlinitých iontů*. Ostrava : VŠB-TU Ostrava, 2006. 129 p.
- [34] VIDLÁŘ J.: Vývoj desulfatačních činidel pro důlní vody hnědouhelných lomů, Sb. věd.konf. “New Trends in Mineral Processing II“, HGF VŠB-TU Ostrava, 1997.
- [35] VIDLÁŘ, J., et al.: Vyhodnocení komplexní zkoušky technologické linky ČDV Kateřina-Radvanice, výzk. zpráva HS č. 580427, HGF VŠB-TU Ostrava, 1999.
- [36] PATENT CZ č.290953 „Způsob čištění důlních vod s nadlimitním obsahem síranů“, 2002.
- [37] PATENT CZ č.29200 „Způsob úpravy důlních vod hlinitanem sodným“, 2005.
- [38] PATENT CZ č.292239 „Způsob úpravy důlních vod polyaluminiumchloridem“, 2003.
- [39] KITTNER, Z. *Průmyslové vody, jejich úprava a čištění*. 4th ed. Brno : VUT -Brno, 1980. 161 p.
- [40] FROUZ, J., et al. *Tvorba nové krajiny na Sokolovsku* [online]. Sokolov. Sokolovská uhelná, právní nástupce a.s., 2007 [cit. 2009-04-11].
Dostupný z www:
<http://www.suas.cz/uploads/110170487247b2c8037de4b_07162_brozura_eko_su_mail.pdf>.
- [41] *Územní prognóza území dotčeného těžbou hnědého uhlí na Sokolovsku, Průzkumy a rozbor*y [online]. 2004 [cit. 2009-04-04].
Dostupný z www: <<http://www.medard-lake.eu/downloads-studie/>>.

Publikační činnost

- [1] HAJDUKOVÁ, J.: Desulphation sludge. In FEČKO, P.; ČÁBLÍK, V. (eds.). 13th Conference on Environment and Mineral Processing - Part I. Ostrava, 4.-6.6 2009. Ostrava : VŠB-TU Ostrava, 2009, p. 199-203. ISBN 978-80-248-1994-5.
 - [2] HAJDUKOVÁ, J., MALÍKOVÁ, P.: Možnost využití desulfatačního kalu při odstranění kovů z vod, Konference: Recyklace odpadů XI – Část I, HGF VŠB-TU Ostrava (2007), ISBN 978-80-248-1597-8, 153 – 156.
 - [3] MALÍKOVÁ, P.; HAJDUKOVÁ, J.: Vliv teploty úpravy desulfatačního kalu na pevnostní charakteristiky v sádrových směsích. In FEČKO, P.; ČÁBLÍK, V. (eds.). Recyklace odpadů XI-II. Košice, 6. - 7.12.2007. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2007, p. 77-81. ISBN 978-80-242-1676-0.
 - [4] MALÍKOVÁ, P.; HAJDUKOVÁ, J.; NEZVALOVÁ, L. : POPs oxidation by hydrogen peroxide. In FEČKO, P.; ČÁBLÍK, V. (eds.). 13th Conference on Environment and Mineral Processing - Part II. Ostrava, 4.-6.6 2009. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2009, p. 245-250. ISBN 978-80-248-1994-5.
- Pozn.: v tisku**
- [5] HAJDUKOVÁ, J.; VIDLÁŘ, J. Possibilities of treatment and utilization of sludges from desulphation of mine waters. *GeoScience Engineering* [online]. 2009, x, xx-xx Available from www: <<http://gse.vsb.cz>>. ISSN 1802-5420.
 - [6] MALÍKOVÁ, P.; HAJDUKOVÁ, J.; NEZVALOVÁ, L. Oxidace polycyklických aromatických uhlovodíků fentonovou reakcí. *GeoScience Engineering* [online]. 2009, x, xx-xx Available from www: <<http://gse.vsb.cz>>. ISSN 1802-5420.

Příloha č. 1

Použité přístroje



Foto č.1: Kapesní pH metr [Hajduková]



Foto č.2: HACH DR/2000 [Hajduková]



Foto č.3: SPEKOL 11 [Hajduková]



Foto č.4: Tlaková filtrace [Hajduková]

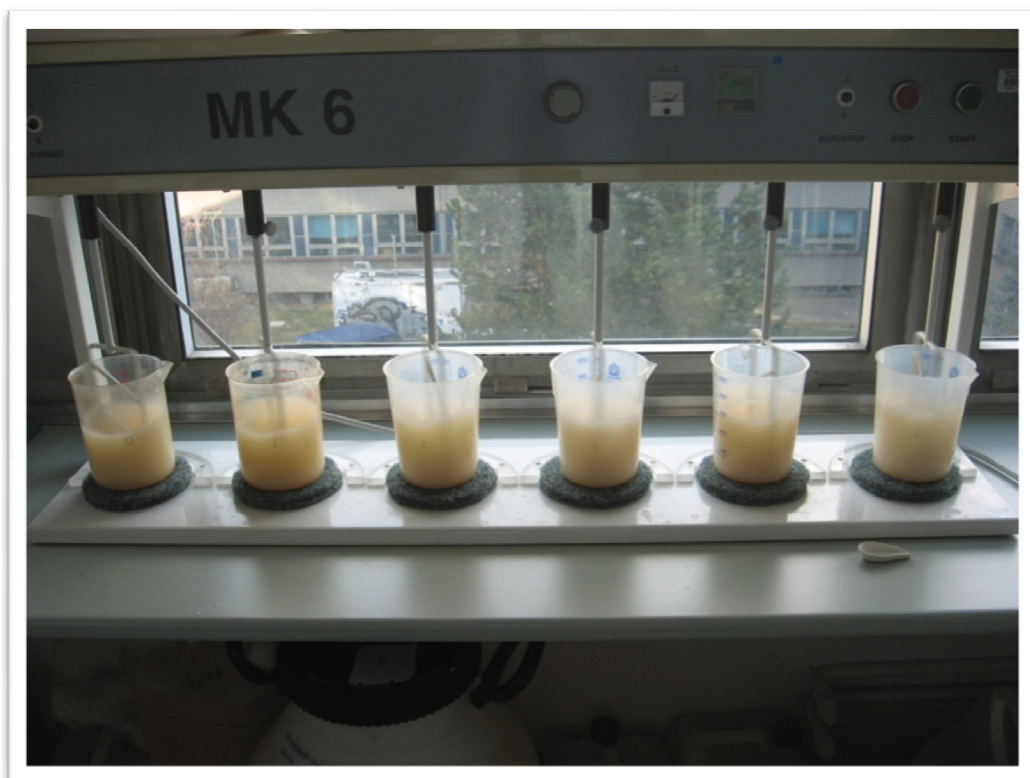


Foto č.5: MK 6 [Hajduková]

Příloha č.2

Složení srážecího činidla hlinitanu sodného

Složka	Obsah [%]
Al_2O_3	50,24 %
Na_2O	44,95 %
H_2O	4,71 %
jiné	0,1 %

Příloha č.3

Složení čistírenského kalu a tuhého zbytku po jeho loužení v 10% H₂SO₄

Výsledky XRFS analýzy

		ČISTÍRENSKÝ KAL (vysušen při t 105°C)	KAL PO LOUŽENÍ V 10% H ₂ SO ₄ (vysušen při 105°C)
Parametr			
Na ₂ O	%hmot.	<1	<1
MgO	%hmot.	2,2±0,4	<0,3
Al ₂ O ₃	%hmot.	13,7±1,4	<0,2
SiO ₂	%hmot.	0,31±0,04	<0,1
P ₂ O ₅	%hmot.	<0,05	<0,05
SO ₃	%hmot.	26,8±2,7	48,2±4,9
K ₂ O	%hmot.	<0,04	<0,03
CaO	%hmot.	34,3±3,5	27,9±2,8
TiO ₂	%hmot.	0,0070±0,0007	0,0033±0,0004
MnO	%hmot.	0,117±0,012	0,047±0,005
Fe ₂ O ₃	%hmot.	0,190±0,019	0,168±0,017

Výsledky RTG-práškové analýzy tuhého zbytku po loužení čerstvého čistírenského kalu v 10% H₂SO₄

